Encyklopaedie der Naturwissen...

Gustav Jäger, Wendelin Förster

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,

VERLAG VON EDUARD TREWENDT.

1891.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. AHRENS-BRESLAU, PROF. DR. ANSCHÜTZ-BONN, DR. BAURATH-BERLIN, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, DR. DÜRKOPF-BRESLAU, PROF. DR. EDER-WIEN, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, DR. HINRICHSEN-ROSITZ, PROF. DR. JACOBSEN (†), PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. REINKE-KIEL, DR. RUER-BRESLAU, PROF. DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT ABBILDUNGEN.

NEUNTER BAND.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1891.

Phenolsäuren.*) Wird in dem aromatischen Kern einer ein- oder mehrbasischen, aromatischen Säure der Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht eine Klasse von Oxysäuren, welche sich gleichzeitig als Phenole und Carbonsäuren verhalten und daher als Phenolsäuren bezeichnet werden. Es ist eine grosse Anzahl von Phenolsäuren möglich, wie aus der folgenden kurzen Uebersicht hervorgeht.

Monocarbonsäuren.

Monoxysäuren	Dioxysäuren	Trioxysäuren	Tetraoxysäuren
$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO_2H\\OH\end{smallmatrix}$	$C_6H_3<\begin{smallmatrix}(CO_2H)\\(OH)_2\end{smallmatrix}$	$C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO_2H\\(OH)_3\end{smallmatrix}$	$C_6H\begin{smallmatrix}CO_2H\\<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\\(OCH_3)_2\end{smallmatrix}$
Oxybenzoësäuren	Dioxybenzoësäuren	Trioxybenzoësäuren	Apiolsäure.
$C_6H_4<\begin{smallmatrix}C_2H_2CO_2H\\OH\end{smallmatrix}$	$C_6H_3<\begin{smallmatrix}C_2H_2CO_2H\\(OH)_2\end{smallmatrix}$	$C_6H_2<\begin{smallmatrix}C_2H_2CO_2H\\(OCH_3)_3\end{smallmatrix}$	
Oxyzimmtsäure	Dioxyzimmtsäure	Trimethyläsculetinsäure.	

Dicarbonsäuren.

$C_6H_3<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_2\\(OH)\end{smallmatrix}$	$C_6H_2<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_2\\(OH)_2\end{smallmatrix}$	$C_6H<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_2\\(OH)_3\end{smallmatrix}$	$C_6<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_2\\(OH)_4\end{smallmatrix}$
Oxyphtalsäuren	Dioxyphtalsäuren	Gallocarbonsäure	Tetraoxyterephtalsäure.

Tricarbonsäuren.

$C_6H_2<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_3\\OH\end{smallmatrix}$	$C_6<\begin{smallmatrix}(CO_2C_2H_5)_3\\(OH)_3\end{smallmatrix}$
Oxytrimesinsäure	Phloroglucintricarbonsäureäther.

Tetracarbonsäuren.

$C_6H<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_4\\OH\end{smallmatrix}$	$C_6<\begin{smallmatrix}(CO_2H)_4\\(OH)_2\end{smallmatrix}$
Prehnomalsäure	Hydrochinontetracarbonsäure.

---

1) GERLAND, Ann. 91, pag. 189. 2) BARTH, Ann. 148, pag. 33. 3) REMSEN, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 81, 199. 4) BARTH, Ann. 154, pag. 361. 5) BARTH u. SCHREDER, Wien. Mon. 3, pag. 802. 6) BARTH, Ber. 12, pag. 1257. 7) DEMBEY, Ann. 148, pag. 221. 8) OST, Journ. pr. Chem. 17, pag. 232. 9) FITTICA, Ber. 11, pag. 1204. 10) BERTHELOT u. WERNER, Ann. chim. (6) 7, pag. 148 u. f. 11) Dies., ibid. 163. 12) OSTWALD, Journ. pr. Chem. 32, pag. 345. 12) v. VELDEN, Journ. pr. Chem. 15, pag. 165. 14) KUPFERBERG, Journ. pr. Chem. 16, pag. 425 u. f. 15) SCHUNK u. RÖMER, Ber. 11, pag. 1176. 16) KLEPL, Journ. pr. Chem. 27, pag. 159. 17) GRÄBE u. SCHUTLZEN, Ann. 142, pag. 350. 18) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 8, pag. 887. 19) GRIESS, Ber. 21, pag. 978. 20) HEINTZ, Ann. 153, pag. 337. 21) SCICHILONE, Ber. 16, pag. 796. 22) ELKAN, Ber. 19, pag. 3044. 23) ANSCHÜTZ u. MOORE, Ann. 239,,

Vorkommen der Phenolsäuren. Einzelne Phenolsäuren oder Derivate derselben finden sich in Pflanzen oder pflanzlichen Stoffen. Der Methyläther der Salicysäure (Gaultheriaöl), $C_6H_4\underset{1}{OH}\underset{2}{CO_2}CH_3$, findet sich im Oel von *Gaultheria procumbens*, die Dimethylprotocatechusäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}$, in *veratrum Sebadilla*, die Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, in den Galläpfeln und im Sumach, die Methylenprotocatechusäure, $C_6H_3(O_2CH_2)CO_2H$, in der Cotorinde, die Cumarsäure, $C_6H_4OHC_2H_2CO_2H$, im Steinklee, die Ferulasäure $C_6H_3(OH)_2C_2H_2CO_2H$, in der *Asa foetida* etc.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Synthesen, welche auf der Anlagerung von Kohlensäure an Phenole und Phenolsäuren beruhen.

Wird das Alkalisalz eines einatomigen Phenols, des Monäthers eines zweiatomigen Phenols oder eines zweiatomigen Phenols unter geeigneten Bedingungen mit Kohlensäure behandelt, so entsteht eine Phenolsäure, z. B.

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + NaOH + CO_2 = \underset{\text{o-Oxybenzoës. Natrium}}{C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{OH}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Hydrochinonmethyläther}}{C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH}} + NaOH + CO_2 = \underset{\text{Methylhydrochinoncarbonsaures Natrium}}{C_6H_3OCH_3{<}^{CO_2Na}_{OH}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Orcin}}{CH_3C_6H_3(OH)_2} + NaOH + CO_2 = \underset{\text{Parorcellinsäure.}}{CH_3C_6H_2(OH)_2CO_2Na\,H_2O}$$

Die Reaction erfolgt beim Einleiten von Kohlensäure in Phenol und Natrium, beim Erhitzen von Phenolnatrium im Kohlensäurestrom auf 180°, beim Sättigen des Natriumsalzes mit Kohlensäure unter Druck und Erhitzen des zuerst gebildeten phenylkohlensauren Natriums im Autoclaven auf 120—130°.

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{2C_6H_5ONa} + CO_2 = \underset{\text{bas. Salicylsaures Natrium}}{C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{ONa}} + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH}$$

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{C_6H_5ONa} + CO_2 = \underset{\text{Phenylkohlens. Natrium.}}{C_6H_5OCOONa}$$

$$C_6H_5OCOONa = C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{OH}.$$

---

pag. 333 u. f. 24) SCHIFF, Ber. 15, pag. 2588. 25) SCHULERUD, Journ. prakt. Chem. 22, pag. 290. 26) WERNER, Ber. 19 (R.), pag. 867. 27) LUFF, Ber. 22, pag. 296. 28) GRIESS, Ber. 11, pag. 1733. 29) Ders., Ber. 20, pag. 403. 30) RICHE, Ber. 22, pag. 2347. 31) GRIESS. Ann. 117, pag. 28. 32) BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. 139, pag. 11. 33) SCHARDINGER, Ber. 8, pag. 1490. 34) FISCHER, Ann. 127, pag. 145. 35) HEYMANN u. KÖNIGS, Ber. 19, pag. 705. 36) BARTH, Ann. 154, pag. 359 u. f. 37) REMSEN, Ann. 178, pag. 281. 38) SAYTZEFF, Ann. 127, pag. 129 u. f. 39) KOLBE, Journ. pr. Chem. 10,. pag. 100. 40) Ders., ibid. 11, pag. 24. 41) OST, Journ. pr. Chem. 20, pag. 208. 42) REIMER u. TIEMANN, Ber. 9, pag. 1285. 43) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. 134, pag. 274; Ann. 139, pag. 78; MALIN, ibid. 136, pag. 117. 44) HARTMANN, Journ. pr. Chem. 16, pag. 36 u. f. 45) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 1611 u. f. 46) OST, Journ. pr. Chem. 17, pag. 232. 47) GOLDSCHMIEDT, Ber. 16, pag. 967; Ber. 15, pag. 1081. 48) PATENT, Ber. 22 (R), pag. 622. 49) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. 134, pag. 276. 50) WERNER, Bull. soc. chim. 46, pag. 275 u. f. 51) RICHTER, Journ. pr. Chem. 28, pag. 304 52) LADENBURG u. FITZ, Ann. 141, pag. 250. 53) GRÄBE, Ann. 139, pag. 146. 54) KLEPL, Journ. prakt. Chem. 28, pag. 199 u. f. 55) FUCHS, Ber. 2, pag. 624. 56) WAGNER, Journ. prakt. Chem. 27, pag. 190 u. f. 57) ANSCHÜTZ u. MOORE, Ann. 239, pag. 343. 58) ELKAN, Ber. 19,

Bei Anwendung von Phenolnatrium wird nur o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) gebildet. Wird statt des Natriumsalzes Phenolkalium verwendet, so entsteht bis zu einer Temperatur von 150° nur basisch salicylsaures Kalium. Bei höherer Temperatur entsteht neben diesem Salz basisch p-oxybenzoësaures Kalium, dessen Menge mit der Temperatur steigt, bis beim Erhitzen auf 220° ausschliesslich p-Oxybenzoësäure gebildet wird.

Die mehratomigen Phenole gehen schon beim Erhitzen mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat, Kaliumbicarbonat oder durch Kaliumcarbonat in Phenolsäuren über. Ebenso verhalten sich die mehrere Hydroxyle enthaltenden Phenolsäuren, so dass auf diesem Wege ein- und mehrbasische Säuren gewonnen werden können. Aus Resorcin entstehen z. B. beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 110° zwei isomere Dioxybenzoësäuren (β- und γ-Resorcylsäure), $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, und eine Dioxybenzoldicarbonsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$.

Aehnlich wie mit Kohlensäure, reagiren die Phenole und Phenolsäuren beim Erhitzen in alkoholisch alkalischer Lösung mit Tetrachlormethan.

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{C_6H_5ONa} + CCl_4 + 5NaOH = \underset{\text{Bas. Salicyls. resp. Paroxybenzoës. Natrium.}}{C_6H_4{<}^{CO_2Na}_{ONa}} + 3H_2O + 4NaCl$$

Es entsteht hierbei hauptsächlich die Paraverbindung, während sich die Orthoverbindung nur in untergeordnetem Maasse bildet. Ist die Parastellung im Phenol besetzt, so entsteht nur die Orthosäure. Oxycarbonsäuren verhalten sich ähnlich. Wird z. B. Salicylsäure analog dem Phenol behandelt, so entstehen ebenfalls zwei Oxydicarbonsäuren

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}} \text{ giebt } \underset{\beta\text{-Oxyisophtalsäure}}{C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CO_2H}} \text{ und } \underset{\alpha\text{-Oxyisophtalsäure.}}{C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{CO_2H}}$$

2. Oxydation der Oxyaldehyde und Oxyaldehydsäuren. Dieselbe wird am besten durch schmelzendes Kali bewirkt.

$$\underset{\text{p-Oxybenzaldehyd}}{C_6H_4{<}^{CHO}_{OH}} + O = \underset{\text{p-Oxybenzoësäure}}{C_6H_4{<}^{CO_2H}_{OH}}$$

$$\underset{\text{Protocatechualdehyd}}{C_6H_3{<}^{CHO}_{(OH)_2}} + O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3{<}^{CO_2H}_{(OH)_2}}$$

$$\underset{\text{Aldehydosalicylsäure}}{C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CHO}} + O = \underset{\text{Oxyisophtalsäure.}}{C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CO_2H}}$$

---

pag. 3044. 58a) ALESSI, Gaz. Chem. 15, pag. 242; Ber. 18 (R.), pag. 663. 59) BALBIANO, Gaz. Chem. 13. pag. 69; Ber. 17 (R.), pag. 253. 60) PELTZER, Ann. 146, pag. 288 u. f. 61) LÖSSNER, Journ. pr. Chem. 13, pag. 432. 62) HASSE, Ber. 10, pag. 2192. 63) SALKOWSKI, Ann. 163, pag. 36. 64) BARTH, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 648. 65) LEUCKART u. SCHMIDT, Ber. 18, pag. 2339. 66) BAUMANN u. HERTER, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 260. 67) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 433. 68) FILETI. Gaz. chim. 16, pag. 113; Ber. 19 (R.), pag. 553. 69) JACOBSEN, Ann. 195, pag. 284. 70) Ders. u. SCHNAPAUFF, Ber. 18, pag. 2844. 71) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 156, pag. 213. 72) OLIVERI, Gaz. chim. 13, pag. 267. 73) BAEYER u. FRITSCH, Ber. 17, pag. 974. 74) SALKOWSKI, Ber. 17, pag. 506. 75) BAUMANN, Ber. 13, pag. 280. 76) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 650. 77) SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 1438. 78) Ders., Ber. 22, pag. 2137. 79) WILL u. LAUBENHEIMER, Ann. 199, pag. 150. 80) CANNIZARO, Ann. 117, pag. 243. 81) TIEMANN u. KÖHLER, Ber. 14, pag. 1979. 81a) JACOBSEN, Ber. 12, pag. 436. 82) REUTER, Ber. 11, pag. 30. 83) OLIVERI, Gaz. chim. 12, pag. 166. 84) GUNTER, Ber. 17, pag. 1608. 85) TRINIUS, Ann. 227, pag. 268. 86) HLASIWETZ, Jahrb. 1855, pag. 699. 87) SCHIFF, Ann. 172,

3. Behandlung der Amidosäuren mit salpetriger Säure.

$$C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH_2} \quad \text{giebt} \quad C_6H_4{<}^{CO_2H}_{OH}$$

Amidobenzoësäure — Oxybenzoësäure

$$C_6H_3{<}^{(CO_2H)_2}_{NH_2} \quad \text{giebt} \quad C_6H_3{<}^{(CO_2H)_2}_{OH}$$

Amidophtalsäure — Oxyphtalsäure.

4. Schmelzen der Halogen- und Sulfoncarbonsäuren oder analoger Verbindungen von Phenolsäuren mit Alkalien, z. B.

$$C_6H_4{<}^{CO_2K}_{Cl} + 2KOH = C_6H_4{<}^{CO_2K}_{OK} + KCl + H_2O$$

Chlorbenzoësaures Kalium — Bas. Oxybenzoës. Kalium

$$C_6H_3{<}^{CO_2K}_{(SO_3K)_2} + 2KOH = C_6H_3{<}^{CO_2K}_{(OK)_2} + 2KHSO_3$$

Disulfobenzoës. Kalium — Bas. Dioxybenzoës. Kalium.

$$\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\,\underset{3}{J}\,\underset{4}{OH}$$

Jodoxybenzoësäure

$$C_6H_3CO_2HSO_3HOH$$

Sulfooxybenzoësäure

geben

$$\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\,\underset{3}{OH}\,\underset{4}{OH}$$

Protocatechusäure

$$C_6H_3{<}^{(CO_2H)_2}_{SO_3H} \quad \text{giebt} \quad C_6H_3{<}^{(CO_2H)_2}_{OH}$$

Sulfoisophtalsäure — Oxyisophtalsäure.

5. Amide von Alkyloxysäuren (Aethersäuren) entstehen durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5OC_2H_5 + NH_2COCl = C_6H_4{<}^{CONH_2}_{OC_2H_5} + HCl$$

Phenetol — p-Oxäthylbenzoësäureamid.

Anilide der Aethersäuren, und zwar o- und p-Derivate entstehen durch Einwirkung von Phenylcarbimid und Aluminiumchlorid auf Phenoläther.

$$C_6H_5OCH_3 + C_6H_5NCO = C_6H_4{<}^{CONHC_6H_5}_{OCH_3}$$

Anisol — Phenylcarbimid — Anilid der o- und p-Metoxybenzoësäure.

6. Oxydation von Phenolen mit Seitenketten oder von Aethern dieser Phenole. Siehe Phenole.

---

pag. 357. 88) BARTH, Ann. 152, pag. 96. 89) KÖRNER u. CORBETTA, Ber. 7, pag. 1731. 90) HLASIWETZ, Ann. 102, pag. 149. 91) HEYMANN u. KÖNIGS, Ber. 19, pag. 3314. 92) Dies., Ber. 20, pag. 2391. 93) v. PECHMANN u. COHEN, Ber. 17, pag. 2188. 94) WIDMAN, Ber. 19, pag. 268. 95) Ders., Ber. 19, pag. 417. 96) v. PECHMANN u. WELSH, Ber. 17, pag. 1647. 97) KOTEK, Ber. 16, pag. 2104. 98) MILLER, Ann. 220, pag. 113 u. f. 99) EYKMANN, Ber. 18 (R.), pag. 281. 100) MALIN, Ann. 152, pag. 109. 101) BARTH, Ann. 159, pag. 232. 102) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. 130, pag. 340 u. f. 103) Dies., Ann. 134, pag. 276. 104) Dies., Ann. 139, pag. 78. 105) MALIN, Ann. 134, pag. 118. 106) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. 127, pag. 357. 107) FITTIG u. MACALPINE, Ann. 168, pag. 111. 108) HESSE, Ann. 122, pag. 221. 109) STENHOUSE, Ann. 117, pag. 188. 110) BARTH u. SCHMIDT, Ber. 12, pag. 1265. 111) BEILSTEIN, II. Aufl. Bd. 2, pag. 1110; BERTHELOT u. WERNER, Ann. Chim. (6) 7, pag. 175. 112) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 10, pag. 201 u. f. 113) GRUBER, Ber. 12, pag. 514. 114) HESSE, Ann. 112, pag. 57. 115) MEYER, Ber. 11, pag. 129. 116) SCHIFF, Ber. 11, pag. 2588. 117) BARTH, Ann. 142, pag. 246. 118) BERTHELOT, Ann. Chim. (6) 7, pag. 187. 119) TIEMANN, Ber. 8, pag. 1123. 120) Ders., Ber. 8, pag. 512 u. f. 121) TIEMANN u. MENDELSOHN, Ber. 10, pag. 59. 122) TIEMANN, Ber. 9, pag. 52. 123) Ders., Ber. 9, pag. 419. 124) TIEMANN u. REIMER, Ber. 8, pag. 516. 125) MATSMOTO, Ber. 11, pag. 122. 126) TIEMANN u.

7. Synthesen von Phenolsäuren der Zimmtsäurereihe. Siehe Cumarverbindungen, Bd. 4, pag. 52.

Allgemeine Eigenschaften. Die Phenolsäuren sind krystallinische Körper, meist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die o-Monoxysäuren unterscheiden sich von ihren isomeren m- und p-Oxysäuren durch ihre Löslichkeit in kaltem Chloroform und durch ihre leichte Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Umwandlungen der Phenolsäuren. Salze und Aether. Die Phenolsäuren bilden mehrere Reihen von Salzen und Aethern, deren Anzahl selbstredend mit der Atomigkeit zunimmt. Die einbasischen Monoxysäuren bilden zwei Reihen von Salzen, normale, z. B. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOK\\OH\end{smallmatrix}$, und sogen. basische, z. B. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOK\\OK\end{smallmatrix}$. Die letzteren sind wenig beständig und werden in wässeriger Lösung durch Kohlensäure in normale umgewandelt. Desshalb können beim Neutralisiren von Phenolsäuren mit Carbonaten nur normale Salze entstehen, während bei Anwendung von freien Basen basische gebildet werden. Von den einbasischen Monoxysäuren leiten sich drei verschiedene Arten von Aethern ab; die Salicylsäure giebt z. B. folgende Verbindungen:

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOCH_3\\OH\end{smallmatrix}$	$C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOH\\OCH_3\end{smallmatrix}$	$C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}$
Salicylsäuremethyläther	Methylsalicylsäure, Salicylmethyläthersäure	Methylsalicylsäuremethyläther.

Eine Dioxybenzoësäure liefert bereits 5 verschiedene Aether resp. Aethersäuren. Die eigentlichen Säureäther lassen sich durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung der Phenolsäure darstellen. Die Anfangsgeschwindigkeit bei der Aetherbildung ist bei den einbasischen Monoxysäuren eine sehr geringe, der Grenzwerth ein sehr hoher. Wird eine Phenolsäure mit einer der Anzahl ihrer Hydroxyle entsprechenden Zahl von Halogenalkylen und der äquivalenten Menge Alkali erhitzt, so entstehen die neutralen Aether, welche beim Kochen mit Alkalien nur das mit dem Carboxyl verbundene Alkyl abscheiden.

MATSMOTO, Ber. 9, pag. 937. 127) WESELSKY u. BENEDIKT, Wien. Mon. 3, pag. 392. 128) FORSTER u. MATTHIESEN, Ann. Suppl. 2, pag. 378. 129) MERCK, Ann. 29, pag. 188. 130) KÖLLE, Ann. 159, pag. 142. 131) GRÄBE u. BORGMANN, Ann. 158, pag. 282. 132) TIEMANN u. MENDELSOHN, Ber. 8, pag. 1138. 133) GOLDSCHMIEDT, Mon. 6, pag. 378. 134) Ders., ibid. 7, pag. 493. 135) WRIGHT u. LUFF, Ber. 11, pag. 1268. 136) HERZIG, Wien. Mon. 5, pag. 78. 137) WASSERMANN, Ann. 179, pag. 379. 138) CAHOURS, Bull. soc. chim. 28, pag. 314. 139) FITTIG u. MIELCK, Ann. 152, pag. 40. 140) POLECK, Ber. 19, pag. 1096. 141) POMERANZ, Ber. 20 (R.), pag. 719. 142) FITTIG u. REMSEN, Ann. 168, pag. 94. 143) Dies., Ann. 159, pag. 139. 144) JOBST u. HESSE, Ann. 199, pag. 63. 145) FITTIG u. MACALPINE, Ann. 168, pag. 99. 146) STAHL, Ber. 23, pag. 991. 147) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 23, pag. 1165. 148) BARTH u. SENHOFER, Ann. 159, pag. 222 u. f. 149) BÖTTINGER, Ber. 8, pag. 374. 150) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 1258. 151) TIEMANN u. STRENG, Ber. 14, pag. 2003 u. f. 152) BARTH u. SENHOFER, Ann. 164, pag. 115 u. f. 153) MEYER, Ber. 8, pag. 129. 154) SENHOFER u. BRUNNER, Ber. 13, pag. 2356; Wien. Akad. Ber. 1879, pag. 504. 155) BISTRZYCKI u. KOSTANECKI, Ber. 18, pag. 1985. 156) BLOMSTRAND, Ber. 5, pag. 1088. 157) FAHLBERG, Am. 2, pag. 196. 158) TIEMANN u. PARISIUS, Ber. 13, pag. 2358. 159) BENEDIKT u. HAZURA, Ber. 17 (R.), pag. 287. 159) TIEMANN u. PARISIUS, Ber. 13, pag. 2375. 160) KÖRNER u. BERTONI, Ber. 14, pag. 847. 161) v. PECHMANN u. COHEN, Ber. 17, pag. 2129. 162) WILL, Ber. 16, pag. 2117. 163) TIEMANN u. LEWY, Ber. 10, pag. 2215. 164) ZEHENTER, Wien. Mon. 2

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases} + 2KOH + 2JCH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO_2CH_3\\OCH_3\end{cases} + 2KJ + 2H_2O$$

Salicylsäure — Methylsalicylsäureäther

$$C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(OH)_2\end{cases} + 3KOH + 3JCH_3 = C_6H_3\begin{cases}CO_2CH_3\\(OCH_3)_2\end{cases} + 3KJ + 3H_2O$$

Protocatechusäure — Dimethylprotocatechusäureäther

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2CH_3\\OCH_3\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}CO_2K\\OCH_3\end{cases} + H_2O$$

Methylsalicylsäureäther — Methylsalicylsaures Kalium.

Das Alkyl ist in den Aethersäuren, wie in den Phenoläthern, sehr fest gebunden. Nur beim Erhitzen mit Jod- resp. Chlorwasserstoff im Rohr oder beim Schmelzen mit Kali kann dasselbe eliminirt werden. Wenn sich jedoch eine Nitrogruppe zu dem Alkyl in der Ortho- oder Parastellung befindet, kann es leicht, wie bei den Nitrophenoläthern, ausgeschieden werden.

Durch Behandlung der Phenolsäuren oder ihrer Aether mit Säurechloriden wird der Phenolwasserstoff gegen Säureradikale ausgetauscht.

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases} + CH_3COCl = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OCOCH_3\end{cases} + HCl.$$

Diese Säureverbindungen werden durch Behandlung mit Alkalien leicht in ihre Componenten zerlegt.

Abspaltung von Kohlensäure. Eine grosse Anzahl von Phenolsäuren wird bereits bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200—220° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Phenols zerlegt. Diese Zersetzung erfolgt sehr leicht, wenn sich das Hydroxyl zum Carboxyl in der Ortho- oder Parastellung befindet. Salicylsäure und Paroxybenzoësäure zerfallen schon beim raschen Erhitzen für sich, noch leichter beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Phenol und Kohlensäure. Metoxybenzoësäure ist unzersetzt destillirbar, bleibt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oberhalb 200° unverändert und wird erst bei der Destillation mit Baryt unter Bildung von Phenol zerlegt.

Die Dioxysäuren verhalten sich ganz ähnlich und sind daher meist nicht unzersetzt destillirbar. Die o-p- und o-o-Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$ und

pag. 480; 8, pag. 293; Ber. 20 (R.), pag. 560. 165) LOBRY, Rec. d. trav. chim. 2, pag. 222. 166) Ders., ibid. 3, pag. 383. 167) GOLDBERG, Journ. pr. Chem. 19, pag. 371 u. f. 168) MILLER, Ann. 220, pag. 124. 169) RATOWSKI u. LAPPERT, Ber. 8, pag. 789. 170) SENHOFER u. SARLAY, Wien. Mon. 2, pag. 448. 171) TIEMANN u. MÜLLER, Ber. 14, pag. 1985 u. f 172) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. 175, pag. 66. 173) Dies., Ann. 180, pag. 347. 174) NEF, Ber. 18, pag. 3499. 175) LEEDS, Ber. 14, pag. 483. 176) ROCHLEDER, Jahrb. 1867, pag. 752. 177) CORNELIUS u. v. PECHMANN, Ber. 19, pag. 1449. 178) TIEMANN u. MOTSMOTO, Ber. 11, pag. 143. 179) LORENZ, Ber. 14, pag. 794. 180) WENDE, Ber. 19, pag. 2325. 181) MESSINGER u. VORTMANN, Ber. 22, pag. 2321. 182) KROHN, Ber. 21, pag. 884. 183) v. BOYEN, Ber. 21, pag. 1396. 184) KOBEK, Ber. 16, pag. 2096 u. f. 185) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115. pag. 205. RICHTER, Journ. pr. Chem. 27, pag. 503. 186) NAQUET, Bull. soc. chim. 4, pag. 92, 187) LUSTIG, Ber. 19, pag. 11 u. f. 188) KEKULÉ u. FLEISCHER, Ber. 6, pag. 1089. 189) JESURUN, Ber. 19, pag. 1413. 190) DOBRZYCKI, Journ. pr. Chem. 36, pag. 389 u. f. 191) STENHOUSE, Ann. 68, pag. 61 u. f. 192) Ders., Ann. 125, pag. 356. 193) Ders., Ann. 149, pag. 290. 194) HESSE, Ann. 117, pag. 304 u. f. 195) Ders., Ann. 139, pag. 24 u. f. 196) SCHIFF, Ber. 18 (R.), pag. 158, 271. 197) LAMPARTER, Ann. 134, pag. 243 u. f. 198) MENSCHUTKIN, Bull. soc. 2, pag. 424. 199) SCHUNK, Ann. 41, pag. 158; ROCHLEDER u. HELDT, ibid. 48, pag. 2. 200) SENHOFER u. BRUNNER, Wien. Mon. 1, pag. 236. 201) SCHWARZ,

$C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{6}{OH}$, zerfallen beim Schmelzen zum Theil in Kohlensäure und Resorcin, während die m-m-Säure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH}$, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert bleibt, und erst bei 350° beim Schmelzen mit einem grossen Ueberschuss von Natron in Kohlensäure und Resorcin zerfällt.

Die Trioxysäuren werden noch leichter zerlegt. Phloroglucincarbonsäure $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, zerfällt bereits beim Kochen mit Wasser in Phloroglucin und Kohlensäure. Die mehrbasischen Phenolsäuren zeigen ein ganz analoges Verhalten; die Metoxysäuren sind auch hier die beständigsten. Die Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CO_2H}\underset{4}{OH}$, zerfällt bei der Destillation in Salicylsäure und Kohlensäure, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Phenol und Kohlensäure. Die Oxyterephtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{CO_2H}$, in welcher das Hydroxyl zu dem einen Carboxyl der Orthostellung, zu dem anderen die Metastellung einnimmt, zerfällt unter denselben Bedingungen in Kohlensäure und Methoxybenzoësäure, während die Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CO_2H}\underset{5}{OH}$, fast unzersetzt sublimirt und erst beim Glühen mit Kalk in Kohlensäure und Phenol zerlegt wird.

Die Aethersäuren sind viel beständiger als die eigentlichen Phenolsäuren Dieselben sind unzersetzt destillirbar und zerfallen erst beim Glühen mit Kalk oder Baryt in Kohlensäure und Phenoläther.

Verhalten zu Eisenchlorid, Kupferlösung und Lösungen von edlen Metallen.

Die wässerigen Lösungen derjenigen Phenolsäuren, welche Carboxyl und Hydroxyl in der Orthostellung enthalten, werden durch Eisenchlorid, selbst bei grosser Verdünnung, violett, blau oder roth gefärbt. Gewisse Dioxysäuren geben jedoch auch dann eine Färbung, wenn sich kein Hydroxyl neben dem Carboxyl befindet. Die Protocatechusäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$, wird z. B. grün gefärbt. Ist sämmtlicher Hydroxylwasserstoff durch Alkyle oder Säureradikale ersetzt, so tritt keine Färbung mehr ein.

Viele Dioxysäuren und Trioxysäuren sind sehr leicht oxydirbar. Sie reduciren daher alkalische Kupferlösung und die Lösungen der edlen Metalle.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen leichter, als diejenigen der hy-

---

Ber. 13, pag. 1643. 202) Kostanecki, Ber. 18, pag. 3203. 203) Jacobsen u. Wierss, Ber. 16, pag. 1960. 204) Brunner, Wien. Mon. 2, pag. 458. 205) Wittenberg, Journ. pr. Chem. 24, pag. 125. 206) Michael, Am. Journ. 5, pag. 434. 207) Nef, Ann. 237, pag. 1 u. f. 208) Bizzari, Gaz. chim. 15, pag. 33; Ber. 18 (R.), pag. 334. 209) Schnell, Ber. 17, pag. 1386. 210) Scheuch, Ann. 125, pag. 17. 211) Wassermann, Ber. 10, pag. 237. 212) Buri, Ann. 216, pag. 175. 213) Weinstein, Ann. 227, pag. 31 u. f. 214) Pechmann u. Duisberg Ber. 16, pag. 2127. 215) Wittenberg, Journ. pr. chem. 26, pag. 69. 216) Lorenz, Ber. 14, pag. 786. 217) Senhofer u. Brunner, Wien. Mon. 1, pag. 468 u. f. 218) Kostanecki, Ber. 18, pag. 3205. 219) Will u. Albrecht, Ber. 17, pag. 2099. 220) Will und Jung, Ber. 17, pag. 1088. 221) Will, Ber. 21, pag. 2020. 222) Will u. Albrecht, Ber. 18, pag. 1323. 223) Stenhouse, Ann. 45, pag. 9. 224) Hlasiwetz u. Malin, Zeitschr. Chem 1867, pag. 271. 225) Matsmoto, Ber. 11, pag. 140. 226) Barth u. Senhofer, Ann. 142, pag. 247; Ber. 8, pag. 1484. 227) Etti, Ber. 11, pag. 1882. 228) Wittstein, Jahrb. 1853, pag. 435. 229) Stohmann, Kleber u. Langbein, Journ. pr. Chem. 40, pag. 128 u. f. 230) Berthelot, Ann. chim. (6) 7, pag. 176. 231) Folgcheraiter, Pogg. Beibl. 5, pag. 345. 232) Bourgoin, Bull. soc. chim. 29, pag. 245. 233) Paternó, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 457. 234) Gräbe u. Bohn, Ber. 20, pag. 2328. 235) Barth u. Schreder, Ber. 12, pag. 1259. 236) Dies., Wien. Mon. 3, pag. 649. 237) Young, Fres. Zeitschr. 23, pag. 227. 238) Büchner, Ann. 53,

droxylfreien aromatischen Säuren und können durch Einwirkung der Halogene, Salpetersäure etc. auf die Phenolsäuren erhalten werden.

In folgendem Artikel sind sämmtliche Phenolsäuren mit einem Benzolkern beschrieben.

Auf Phenolsäuren, welche bereits in früheren Artikeln besprochen sind, ist im Text verwiesen.

Die Nitrile der Säure, sowie ihre Schwefelderivate sind in den betreffenden Artikeln abgehandelt.

Einbasisch-zweiatomige Säuren.

Säuren, $C_nH_{2n-8}O_3$.

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4OHCOOH$. o-Oxybenzoësäure, Salicylsäure. Siehe Artikel Salicylsäure.

m-Oxybenzoësäure, $C_6H_4\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}$. Dieselbe wurde zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amidobenzoësäure (1) dargestellt. Sie entsteht ausserdem durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf m-Sulfobenzoësäure (2, 3), m-Chlorbenzoësäure (7) und auf Benzoësäure (5).

Zur Darstellung (2, 3) wird das m-sulfobenzoësaure Kalium mit dem $2\frac{1}{2}$fachen Gewicht Aetzkali, welchem etwas Wasser zugesetzt ist, geschmolzen, die Schmelze mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand wird unter Zusatz von Thierkohle mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt, und etwa vorhandene Benzoësäure durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfernt.

Krystallisirt aus Wasser in warzigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten, welche bei 200° schmelzen. Ist unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. (45) = 1·473 bei 0°. In heissem Wasser leicht löslich. Die Lösung schmeckt süss. 1 Thl. löst sich bei 0° in 265 Thln. (8), bei 18° in 108·2 Thln. (9) Wasser. Verbrennungswärme (229) = 729·5 Cal. Bildungswärme (229) = 136·9 Cal. Lösungswärme (10) bei 15° = — 6·108 Cal. Neutralisationswärme (10) durch 1 Mol. NaOH bei 12° = 13·0 Cal. Durch ein zweites Mol. NaOH = 0·360 Cal. Durch ein drittes = 0·70 Cal. Total = 21·700 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen ist von OSTWALD (12), Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Brom von WERNER (26) bestimmt. Die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Säure wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung in m-Oxybenzylalkohol (13)

pag. 187. 239) LIDOW, Ber. 15, pag. 1462. 240) LIEBIG, Ann. 26, pag. 128. 241) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 239 u. f. 242) Ders., Jahrb. 1856, pag. 699; LOSCHMIDT, ibid. 1865, pag. 658. 243) GRIMAUX, Bull. soc. chim. 2, pag. 94. 244) ERNST u. ZWENGER, Ann. 159, pag. 28. 245) SCHIFF, Ann. 163, pag. 210 u. f. 246) BÖTTINGER, Ber. 17, pag. 1503. 247) KNOP, Jahrb. 1852, pag. 479. 248) SCHIFF, Ber. 15, pag. 2591. 249) SCHIFF u. PONS, Ber. 18, pag. 487. 250) GRIMAUX, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 431. 251) PRIVOZNIK, Ber. 3, pag. 643. 252) WILL, Ber. 21, pag. 615. 253) RIZZA u. BUTLEROW, Ber. 20 (R.), pag. 222. 255) WILL, Ber. 16, pag. 2113. 256) v. PECHMANN u. COHEN, Ber. 17, pag. 2187. 257) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 21, pag. 1621. 258) Dies., Ber. 22, pag. 119. 259) Dies., Ber. 23, pag. 2283. 260) Dies., Ber. 22, pag. 2485 u. f. 261) RÜGHEIMER, Ber. 22, pag. 121. 262) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 1965. 263) STOKES, Am. Journ. 6, pag. 282. 264) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 18, pag. 203. 265) Dies., Ber. 19, pag. 164. 266) Dies., Ber. 20, pag. 934. 267) BAEYER, Ber. 10, pag. 1079. 268) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 38 u. f. 269) GRÄBE, Ber. 18, pag. 1126. 270) RÉE, Ann. 233, pag. 232 u. f. 271) SCHALL, Ber. 12, pag. 816 u. f. 272) MILLER, Ann. 208, pag. 237 u. f. 273) TIEMANN u. REIMER, Ber. 10, pag. 1570 u. f. 274) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 962, 275) HASSE, Ber. 10, pag. 2194. 276) HEINE, Ber. 13, pag. 494. 277) LÖNNIES, Ber. 13, pag. 705. 278) BEYER, Journ. pr. Chem. 25, pag. 515. 279) SCHREDER, Wien. Mon. 1, pag. 437. 280) OST, Journ. pr. Chem. 14, pag. 99. 281) Ders., ibid. 15,

umgewandelt. (Unterschied von o- und p-Oxybenzoësäure). Durch concentrirte Schwefelsäure (15) entstehen beim Erwärmen drei Dioxyanthrachinone, $C_{14}H_8O_4$. Die m-Oxybenzoësäure ist ungemein beständig. Beim Erhitzen mit 8—10 Thln. Natronhydrat (6), entsteht erst bei 300° wenig Phenol. Beim Erhitzen mit 1½ Mol. Barythydrat (16) bleibt sie bei 350° unverändert, während mit 3½ Barythydrat glatte Umsetzung in Phenol und Kohlensäure erfolgt. Ueber die Zersetzung von m-oxybenzoësauren Salzen organischer Basen vergl. KUPFERBERG (14).

Salze (4, 14). Bariumsalz, $(C_7H_5O_3)_2Ba$. Gummiartig. Kupfersalz, $(C_7H_5O_3)_2Cu + H_2O$. Grünliche Nadeln. Cadmiumsalz, $(C_7H_5O_3)_2Cd$. Warzen oder Nadeln. Thalliumsalze, $C_6H_4OHCO_2Tl$. In kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. $C_6H_4OTlCO_2Tl$. Gelbliche, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Spiesse.

Methoxybenzoësäure, $C_6H_4OCH_3CO_2H$. Entsteht durch Kochen des Methyläthers (17) (durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure, 2 Mol. Kali und 2 Mol. Jodmethyl dargestellt) mit Kalilauge, durch Oxydation von m-Kresolmethyläther (18) mit Kaliumpermanganat und durch Kochen von m-Diazobenzoësäuresulfat (19) mit Methylalkohol. Weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, welche bei 107° schmelzen.

Oxybenzoësäureäthyläther (17, 20), $C_6H_4OHCO_2C_2H_5$, aus der Säure, Alkohol und Salzsäure dargestellt, bildet bei 72° schmelzende Tafeln. Siedet bei 282°.

Aethoxybenzoësäure (19, 20), $C_6H_4OC_2H_5CO_2H$, analog der Methoxybenzoësäure dargestellt, bildet bei 137° schmelzende, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Aethyläther (20) siedet bei 263°. Spec. Gew. = 1·0875 bei 0°, = 1·0725 bei 20°.

Allyloxybenzoësäure (21), $C_6H_4OC_3H_5CO_2H$. Bei 148° schmelzende Blättchen.

Phenyloxybenzoësäure (19), $C_6H_4OC_6H_5CO_2H$. Durch Einwirkung von Phenol auf m-Diazobenzoësäuresulfat dargestellt, bildet lange, weisse, bei 145° schmelzende Nadeln. In Alkohol, Aether leicht, in heissem Wasser fast unlöslich.

Acetoxybenzoësäure (20), $C_6H_4OCOCH_3CO_2H$, aus Acetylchlorid und Oxybenzoësäure dargestellt, bildet bei 127° schmelzende Krystalle.

Phenoxyessig-m-carbonsäure, $C_6H_4<^{O\,CH_2COOH}_{CO_2H}$. Bei 206° schmelzende Nadeln.

---

pag. 301. 281a) KUPFERBERG, Journ. pr. Chem. 16, pag. 428. 282) REMSEN u. ILES, Am. Journ. 1, pag. 131. 283) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 375 u. f. 284) Ders., Ber. 11, pag. 570 u. f. 285) BURKHARDT, Ber. 11, pag. 145. 286) FISCHLI, Ber. 12, pag. 621. 287) HALL u. REMSEN, Ber. 12, pag. 1433. 288) PATERNÒ u. CANZONERI, Jahrb. 1879, pag. 519. 289) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 1962 u. f. 290) Ders., Ber. 17, pag. 163. 291) Ders., Ber. 14, pag. 40. 292) TIEMANN u. SCHOTTEN, Ber. 11, pag. 778. 293) IHLE, Journ. pr. Chem. 14, pag. 454. 294) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 2351 u. f. 295) Ders., Ber. 11, pag. 897 u. f. 296) PANATOVIC, Journ. pr. Chem. 33, pag. 64. 297) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 712. 298) SCHALL, Ber. 22, pag. 749. 299) LIMPACH, Ber. 22, pag. 351. 300) KOSTANECKI u. NIEMENTOWSKI, Ber. 18, pag. 253. 301) CLAISEN, Ber. 22, pag. 3271. 302) LIEBERMANN u. v. DORP, Ann. 163, pag. 100. 303) REMSEN u. KUHARA, Am. Journ. 3, pag. 428. 304) Ders. u. ILES, Am. Journ. 1, pag. 114. 305) BROUN, Am. Journ. 4, pag. 375; Ber. 16, pag. 570. 306) MAHON, Am. Journ. 4, pag. 186; Ber. 15, pag. 2912. 307) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 623. 308) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 8, pag. 889. 309) PATERNÒ u. CAZONERI, Jahrb. 1880, pag. 663 u. f. 310) Dies., Jahrb. 1879, pag. 519. 311) GERICHTEN u. RÖSSLER, Ber. 11, pag. 368. 312) Dies., Ber. 11, pag. 705. 313) Dies., Ber. 11, pag. 1587. 314) WEINREICH, Ber. 20, pag. 981. 315) AHRENS, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 105. 316) SCHIFF, Gaz. Chem. 17, pag. 588; Ber. 21, pag. 526. 317) NOYES, Ber. 22 (R.), pag. 232. 318) JACOBSEN,

m-Carboxylphenylorthophosphorsäure (23), $C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CO_2H}{OPO(OH)_2}$, entsteht aus den unten beschriebenen Chloriden bei der Behandlung mit Wasser. Feine, bei 200—201° schmelzende Krystallschuppen.

m-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid (23), $C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{COCl}{OPOCl_2}$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-Oxybenzoësäure. Lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 11—12 Millim. Druck bei 168—170° siedet. Spec. Gew. = 1·54844 bei 20°/4°. Beim 30 stündigen Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 auf 150° entsteht das Chlorid, $C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{COCl}{OPCl_4}$. Siedet unter 11 Millim. Druck bei 176—178°. Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° m-Chlorbenzotrichlorid, $C_6H_4ClCCl_3$.

m-Oxybenzoësäureanhydride (24). Wird m-Oxybenzoësäure mit Phosphoroxychlorid auf 40—50° erwärmt, so entstehen zwei Anhydride. Dimetoxybenzoïd, $C_{14}H_{10}O_5$. Mikroskopische Nadeln, welche bei 100° erweichen und bei 130—135° flüssig werden.

Orthometoxybenzoïd, $C_{56}H_{34}O_{17}$. Amorphes, bei 160—165° schmelzendes Pulver.

Oxybenzoësäureamid (25), $C_6H_4OHCONH_2$, entsteht durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Oxybenzoësäureäthyläther. Bei 167° schmelzende Blättchen. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Substitutionsprodukte. Tribromoxybenzoësäure (26), C_6HBr_3OH CO_2H, aus Oxybenzoësäure und 3 Mol. Bromwasser dargestellt, schmilzt bei 146—147°.

Jodoxybenzoësäure, $C_6H_3JOHCO_2H$. Feine, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

$C_6HJ_3OJCO_2H$ (181) entsteht als kaffeebrauner Niederschlag bei der Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung von m-Oxybenzoësäure.

Nitrooxybenzoësäuren, $C_6H_3NO_2OHCO_2H$. Die Säuren 1, 2 und 3 entstehen beim Kochen der entsprechenden Nitroamidobenzoësäuren mit Kali.

Ber. 14, pag. 2115. 319) JACOBSEN u. MEYER, Ber. 16, pag. 191. 320) SENHOFER u. BRUNNER, Wien. Akad. 1879, pag. 80. 321) TIEMANN u. LEVY, Ber. 10, pag. 2212. 322) LIECHTI, Ann. suppl. 7, pag. 151. 323) BECKETT u. WRIGHT, Jahrb. 1876, pag. 809. 324) WEGSCHEIDER, Wien. Mon. 3, pag. 359 u. f. 325) ELBEL, Ber. 19, pag. 2306 u. f. 326) WÖHLER, Ann. 50, pag. 17. 327) ANDERSON, Ann. 86, pag. 194. 328) SCHMIDT, Ber. 16, pag. 2589. 329) GOLDSCHMIEDT, Wien. Mon. 6, pag. 380. 330) GOLDSCHMIEDT u. OSTERSETZER, Wien. Mon. 9, pag. 762 u. f.; Ber. 21 (R.), pag. 786. 331) LIEBERMANN, Ber. 19, pag. 2924 u. f. 332) PRINZ, Journ. pr. Chem. 24, pag. 359 u. f. 333) GOLDSCHMIEDT, Wien. Mon. 8, pag. 510 u. f.; Ber. 20 (R.), pag. 721. 334) Ders., ibid. 9, pag. 327 u. f. 335) LIEBERMANN, Ber. 19, pag. 2275 u. f. 336) SALOMON, Ber. 20, pag. 888. 337) GRÜNE, Ber. 19, pag. 2304. 338) LIEBERMANN u. KLEEMANN, Ber. 19, pag. 2289. 339) TIEMANN u. MENDELSOHN, Ber. 10, pag. 398. 340) FITTIG u. BROWN, Ann. 255, pag. 288 u. f. 341) BAEYER u. TUTEIN, Ber. 22, pag. 2179. 342) HANTZSCH u. ZÜRCHER, Ber. 20, pag 1329. 343) DRECHSEL u. MÖLLER, Journ. pr. Chem. 17, pag. 164. 344) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 192. 345) CORNELIUS u. v. PECHMANN, Ber. 19, pag. 1448. 346) BAEYER, Ber. 18, pag. 3457. 347) LANG, Ber. 19, pag. 2938. 348) BALLY, Ber. 21, pag. 1766. 349) BAEYER, Ber. 4, pag. 275. 350) NEF, Ann. 237, pag. 29 u. f. 351) Ders., Am Journ. 11, pag. 1—17; Ber. (R.) 22, pag. 289. 352) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 8, pag. 929; 8, pag. 884; OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9, pag. 318. 353) WILL u. LEYMANN, Ber. 18, pag. 3180. 354) LÖWY, Ber. 19, pag. 2385. 355) BÖNINGER, Ber. 22, pag. 1284. 356) HANTZSCH u. ZECKENDORF, Ber. 20, pag. 2798. 357) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 62 u. f.

Sämmtliche 4 Säuren entstehen durch Oxydation (17) der entsprechenden Nitro-m-oxyzimmtsäuren.

1. $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\cdot\underset{2}{NO_2}\underset{3}{OH} + H_2O$ (28).

Dieselbe entsteht neben Säure 3 und 4 beim viertelstündigen Kochen einer Lösung von 10 Grm. m-Oxybenzoësäure (29) in möglichst wenig Wasser, mit 100 Cbcm. Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·045). Als schwerlöslichste krystallisirt beim Erkalten zuerst Säure 4 aus. Die filtrirte Lösung wird bei 100° eingedampft, mit kaltem Wasser übergossen, von einer kleinen Menge der Säure 4 abfiltrirt, und heiss mit kohlensaurem Barium gesättigt. Nach dem Eindampfen der Lösung wird zuerst eine kleine Menge Bariumsalz von Säure 4 durch Alkohol gefällt, dann das Filtrat verdunstet, mit möglichst wenig kochendem Wasser aufgenommen und hingestellt. Es krystallisirt zuerst das Salz von Säure 3 und nach dem Filtriren und weiterem Eindampfen dasjenige der Säure 1.

Hellgelbe Blättchen oder längliche Prismen, welche bei 178° schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Schmeckt intensiv süss.

Bariumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht in Wasser löslich.

Nitromethoxybenzoësäure (30), $C_6H_3NO_2OCH_3CO_2H$, aus dem entsprechenden Aldehyd dargestellt, bildet weisse Blättchen, welche sich bei 225° bräunen und bei 251° schmelzen.

2. $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{6}{NO_2} + H_2O$ (28, 29). Honiggelbe Nadeln oder Prismen, welche bei 169° schmelzen. In Wasser sehr leicht löslich. Schmeckt sauer.

Bariumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + 6H_2O$. Gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Nitromethoxybenzoësäure (30), $C_6H_3NO_2OCH_3CO_2H$. Schmilzt bei 132—133°.

3. $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{5}{NO_2} + H_2O$ (29). Bei 167° schmelzende Warzen oder Krusten. In Wasser ziemlich leicht löslich. Schmeckt sauer.

Bariumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + 6H_2O$. Hellgelbe, schiefe Prismen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Nitromethoxybenzoësäure (30). Weisse Nadeln. Beginnt bei 225° zu sublimiren. Schmilzt bei 233°.

4. $C_6H_3\underset{1}{CO_2H_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$ (29). Gelbe, bei 230° schmelzende Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Bariumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + H_2O$. Gelbrothe, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Nitromethoxybenzoësäure (30), $C_6H_3NO_2OCH_3CO_2H$. Bei 208° schmelzende Krystalle.

Trinitrooxybenzoësäure. 1. $C_6H(NO_2)_3OHCO_2H$. Dieselbe entsteht beim Nitriren von m-Diazoamidobenzoësäure (31) mit gewöhnlicher, oder m-Amidobenzoësäure (32) mit rauchender Salpetersäure.

Grosse, glasglänzende Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Schmeckt bitter.

Bariumsalz, $C_7HN_3O_9Ba + 3H_2O$. Gelbe, dicke, in kaltem und heissem Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Sehr explosiv.

2. $C_6H(NO_2)_3OHCO_2H + H_2O$ (33). Dieselbe entsteht beim Kochen von Anthraflavinsäure mit Salpetersäure. Prismen oder Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 105° unter partieller Sublimation. In Wasser leicht löslich und mit den Dämpfen flüchtig.

Bariumsalz, $C_7HN_3O_9Ba + 2H_2O$. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Explodirt bei 299°.

Jodnitrooxybenzoësäure, $C_6H_2NO_2JOHCO_2H$, aus Nitrooxybenzoësäure, Jod und Quecksilberoxyd dargestellt, bildet citronengelbe Krystalle.

p-Oxybenzoësäure, $C_6H_4\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{OH} + H_2O$. Dieselbe entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidobenzoësäure (34), bei der Oxydation von p-Kresolschwefelsäure (35) mit alkalischem Kaliumpermanganat, beim

Schmelzen von p-Kresol (36), p-Sulfobenzoësäure (37), von Anissäure mit Kali und beim Erhitzen von Anissäure (38) mit Jodwasserstoff. Besonders wichtig ist ihre Bildung aus Phenol und Kohlensäure. Sie entsteht beim Erhitzen von Phenolkalium (39) im Kohlensäurestrom bei 170—210° und beim Erhitzen von Monokaliumsalicylat (40) auf 220°.

$$2(C_6H_5OK) + CO_2 = C_6H_4{<}^{CO_2K}_{OK} + C_6H_5OH$$

$$2\left(o\cdot C_6H_4{<}^{CO_2K}_{OH}\right) = p\cdot C_6H_4{<}^{CO_2K}_{OK} + CO_2 + C_6H_5OH.$$

Unter Druck verlaufen die Reactionen ohne Abspaltung von Phenol und Kohlensäure (48). Wird bis 150° erhitztes Phenolkalium mit Kohlensäure behandelt, so entsteht nur Salicylsäure (39), während aus Phenolnatrium und Kohlensäure bei niederer Temperatur neben Salicylsäure kleine Mengen von p-Oxybenzoësäure (41) erzeugt werden. Beim Erhitzen von CCl_4 (42) mit Phenol und alkoholischem Kali entsteht als Hauptproduct p-Oxybenzoësäure neben Salicylsäure. p-Oxybenzoësäure entsteht ausserdem beim Schmelzen verschiedener Harze (43), wie Benzoë, Aloë, Drachenblut, Acaroidharz etc. mit Aetzkali.

Zur Darstellung (44) werden gleiche Mol. Kali und Phenol über freiem Feuer, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre auf 180° erhitzt, dann Kohlensäure eingeleitet und die Temperatur auf 200° bis 210° gesteigert. Wenn kein Phenol mehr übergeht, wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und das Rohprodukt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Oder man erhitzt Phenolkalium (48) im Druckgefäss auf 180° und drückt in das heisse Salz Kohlensäure ein, bis dieselbe nicht mehr absorbirt wird.

Die p-Oxybenzoësäure krystallisirt in kleinen, monoklinen Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 210° schmelzen. Spec. Gew. (45) = 1·468 bei 4°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Chloroform (39) und Schwefelkohlenstoff. (Unterschied von Salicylsäure resp. Benzoësäure). Bei 0° in 530 Thln. (46), bei 15° in 126 Thln. (38) Wasser löslich. Verbrennungswärme (229) = 725·9 Cal. Bildungswärme (229) = 139·1 Cal. Lösungswärme der wasserfreien Säure = — 5·580; Neutralisationswärme (10) durch 1 Mol. NaOH = 12·97 Cal., durch 2 Mol. = 9·33 Cal., total = 22·30 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen ist von OSTWALD (12) bestimmt.

Die p-Oxybenzoësäure zerfällt bei raschem Erhitzen fast vollständig in Phenol und Kohlensäure. Die übrigen Produkte siehe unter »Anhydride«. Beim Erhitzen des Mononatriumsalzes (14) auf 240° entsteht Phenol, Kohlensäure und das Dinatriumsalz, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 280—295° entsteht Salicylsäure, bei noch höherem Erhitzen bilden sich Salze von mehrbasischen Säuren. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes (47) werden Phenol, Kohlensäure, Salicylsäure, Oxyisophtalsäure, Diphenyloxyd und Carbonyldiphenyloxyd gebildet. Die Destillationsprodukte p-oxybenzoësaurer Salze mit organischer Basis hat KUPFERBERG (14) untersucht. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (51) auf das Natriumsalz entsteht eine in Blättchen krystallisirende, bei 105° schmelzende Säure $C_{25}H_{16}Cl_2O_4$(?). Brom (49) zerlegt die p-Oxybenzoësäure in wässriger Lösung in Kohlensäure und Tribromphenol. Wärmetönung hierbei ist von WERNER (50) bestimmt.

Salze (44). Die Monosalze sind leichter löslich als die Di-Salze.

Ammoniumsalz, $C_7H_5O_3NH_4 + H_2O$. Grosse Prismen. Kaliumsalz, $C_7H_5O_3K + 3H_2O$, Natriumsalz, $C_7H_5O_3Na + 5H_2O$. Tafeln.

Bariumsalz, $(C_7H_5O_3)_2Ba + 2H_2O$ Rhomboëder, $+ H_2O$, Nadeln (49). $C_7H_4O_3Ba$. In Wasser fast unlösliches Krystallpulver.

Bleisalz, (49), $(C_7H_5O_3)_2Pb + 2H_2O$ glänzende Blättchen.
$(C_7H_5O_3)_2Ca + 4H_2O$ (38, 49). $C_7H_5O_3Ag + 2\frac{1}{2}H_2O$ oder $2H_2O$ (38, 49).
$(C_7H_5O_3)_2Cu + 6H_2O$ (49). $(C_7H_5O_3)_2Zn + 8H_2O$. $(C_7H_5O_3)_2Cd + 4H_2O$ oder $6H_2O$ (38, 49).

Methyläther (52), $C_6H_4OHCO_2CH_3$. Grosse, bei 17° schmelzende Tafeln. Siedet bei 283°.

Aethyläther, $C_6H_4OHCO_2C_2H_5$. Krystalle, deren Schmelzpunkt zu 116° (44) und 112·5° (53) angegeben wird. Siedet bei 297—298°.

Phenyläther, (54), $C_6H_4OHCO_2C_6H_5$, entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von p-Oxybenzoësäure. Bei 176° schmelzende Tafeln.

Methoxybenzoësäure, Anissäure, $C_6H_4OCH_3CO_2H$, ist nebst ihren Derivaten unter Anisverbindungen beschrieben.

Aethoxybenzoësäure, $C_6H_4OC_2H_5CO_2H$, entsteht aus Diäthyl-p-oxybenzoat (52) mit Kali, durch Oxydation von p-Kresoläthyläther (55), durch Einwirkung von Alkohol auf p-Diazobenzoësäuresulfat (19). Bei 195° schmelzende Nadeln. Giebt krystallinische Salze.

Aethyläther. Siedet bei 275°.

Allyloxybenzoësäure (21), $C_6H_4OC_3H_5CO_2H$. Bei 123° schmelzende Täfelchen. Aethyläther. Bei 109° schmelzende Nadeln. Siedet bei 260°.

Phenyloxybenzoësäure, $C_6H_4OC_6H_5CO_2H$. Durch Einwirkung von Phenol auf p-Diazobenzoësäuresulfat (19) und durch Erhitzen ihres Phenylesters (54) mit conc. Salzsäure auf 200° dargestellt, bildet bei 159·5° schmelzende Prismen.

Phenyläther, (54), $C_6H_4OC_6H_5CO_2C_6H_5$, entsteht bei der Destillation von p-Oxybenzid im Kohlensäurestrom. Fettglänzende, bei 73—78° schmelzende Schuppen. Das Acetat bildet lange, bei 84° schmelzende Blättchen.

Aethylenphenoloxybenzoësäuren (56), $C_6H\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_5 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Der Aethyläther entsteht durch Kochen von p-Oxybenzoësäureäther, Kali und Bromäthylphenyläther in alkoholischer Lösung. Bei Anwendung von Bromäthylnitrophenyläthern entstehen Nitroprodukte. Durch Verseifen werden die Säuren gebildet.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OK \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_4Br = KBr + C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_5 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 196° schmelzende Nadeln. Aethyläther. Bei 81° schmelzende Blättchen.

$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_4NO_2\ (o\text{-}) \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 205—207° schmelzende Nadeln.

Aethyläther. Weingelbe, bei 103° schmelzende Blättchen.

$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_4NH_2\ (o\text{-}) \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Atlasglänzende, bei 185° schmelzende Nadeln.

$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_4OC_6H_4NO_2\ (p\text{-}) \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 218° schmelzende Krystallflitter.

Aethyläther. Bei 131° schmelzende Nadeln.

p-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid (57), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OPOCl_2 \\ \diagdown COCl\end{matrix}$, entsteht beim Behandeln von 1 Mol. p-Oxybenzoësäure mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentachlorid und Fractioniren des Produktes im Vacuum. Siedet unter 13—14 Millim. Druck bei 176°. Spec. Gew. = 1·54219 bei 20°/4°. Siedet bei langsamer Destillation bei 325—330°, wobei es theilweise in $POCl_3$ und p-Chlorbenzoylchlorid zerfällt. Beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 entstehen p-Chlorbenzoylchlorid und p-Chlorbenzotrichlorid. Mit Wasser bildet sich

p-Carboxyphenylorthophosphorsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OPO(OH)_2 \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 200° schmelzende Blättchen.

Acetoxybenzoësäure(54), $C_6H_4<\substack{OCOCH_3\\CO_2H}$, aus Acetanhydrid und p-Oxybenzoësäure dargestellt, bildet silberglänzende, bei 185° schmelzenden Blättchen. Salze krystallisiren.

Phenyläther krystallisirt in langen, bei 84° schmelzenden Blättchen.

Phenoxyessig-p-Carbonsäure (58), $C_6H_4<\substack{OCH_2CO_2H\\CO_2H}$. Durch Oxydation einer alkalischen Lösung der Aldehydsäure, $C_6H_4<\substack{OCH_2CO_2H\\CHO}$, mit Kaliumpermanganat dargestellt, bildet bei 278° schmelzende Nadeln.

Anhydride der p-Oxybenzoësäure (54). Bei der Destillation von p-Oxybenzoësäure entstehen neben Phenol, Kohlensäure etc., die Anhydride p-Oxybenzid, $C_7H_4O_2$, p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, $C_6H_4<\substack{OCOC_6H_4OH\\CO_2H}$ und zweifach p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, $C_6H_4<\substack{OCOC_6H_4OCOC_6H_4OH\\CO_2H}$ Die beiden letzteren bilden sich neben wenig Oxybenzid, wenn die Destillation unterbrochen wird, sobald die p-Oxybenzoësäure 15§ an Gewicht verloren hat; bei längerem Erhitzen entsteht das Oxybenzid.

p-Oxybenzid. Amorphes Pulver, welches oberhalb 350° ohne zu schmelzen verkohlt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und sehr beständig.

p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure. Mikroskopische, bei 261° schmelzende Nadeln; kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bildet Salze. Löst sich in Alkalien, geht jedoch leicht in p-Oxybenzoësäure über. Acetat schmilzt bei 216·5°.

Zweifach p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure. Kaum krystallinisches Pulver, bei 280° schmelzend. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem und auch kaltem Alkohol. Bildet Salze. Beim Stehen der alkalischen Lösung entsteht p-Oxybenzoësäure. Acetat schmilzt bei 230°.

p-Oxybenzamid (44), $C_6H_4OHCONH_2 + H_2O$. Zur Darstellung erhitzt man 10 Grm. Aethyläther mit 35 Grm. wässerigem 33proc. Ammoniak 10 Stunden auf 130°. Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 162° schmelzen. Schwer in Aether und kaltem Wasser, leicht in heissem und Alkohol löslich. Fast unlöslich in Benzol und CS_2. Bildet mit Natrium und Salzsäure Salze.

Anilid (14), $C_6H_4OHCONHC_6H_5$. Gelbliche, bei 196—197° schmelzende Blättchen.

Acthoxanilid (65), $C_6H_4OC_2H_5CONHC_6H_5$, aus Aethylphenyläther und Phenylcarbimid mittelst Aluminiumchlorid dargestellt, bildet bei 170° schmelzende Nadeln.

p-Oxybenzursäure (66), $C_6H_4OHCONHCH_2CO_2H$. Umwandlungsprodukt der p-Oxybenzoësäure beim Durchgang durch den Organismus des Hundes. Kurze, bei 228° unter Zersetzung schmelzende Prismen.

m-Chlor-p-oxybenzoësäure, $C_6H_3\overset{}{\underset{1}{CO_2H}}\underset{3}{Cl}\underset{4}{OH}$. Durch Einwirkung von Pentachlorantimon auf p-Oxybenzoësäure (61) oder durch Erhitzen von o-Chlorphenol (62) und CCl_4 mit alkoholischem Kali auf 130° entstehend, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 165° resp. 169° schmelzen. Mit Phosphorpentachlorid entsteht o-Dichlorbenzoësäure (Schmp. 201°).

Dichlor-p-oxybenzoësäuren (61), $C_6H_2Cl_2OHCO_2H$. 1. Aus p-Chloroxybenzoësäure und $SbCl_5$, schmilzt bei 225—226°. 2. Durch Oxydation von Dichlor-p-Kresol dargestellt, schmilzt bei 156°.

Dibrom-p-oxybenzoësäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Br}\underset{4}{OH}\underset{5}{Br}$, durch Destillation von dibromanissaurem Natrium (59) mit Kalk und beim Erwärmen von Dibromanissäure mit Jodwasserstoff (58a) entstehend, bildet lange, bei 265—266° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

m-Jod-p-oxybenzoësäure (60), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{J}\underset{4}{OH} + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Erhitzen von wässeriger p-Oxybenzoësäure mit Jod und Jodsäure. Schmilzt wasserfrei bei 192°.

Dijod-p-oxybenzoësäure (60), $C_6H_2J_2OHCO_2H$, neben der vorigen entstehend, bildet kleine Nadeln, welche vor dem Schmelzen zersetzt werden.

m-Nitro-p-oxybenzoësäure (29), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}$, entsteht beim Nitriren von p-Oxybenzoësäure (1 Vol. NO_3H von 1·4 spec. Gew. und 6 Vol. H_2O) und beim Kochen von p-Amido-m-nitrobenzoësäure mit Kali. Weissgelbe, bei 185° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Jod und HgO entsteht eine Jodnitrooxybenzoësäure

Bariumsalz, $C_7H_3NO_5Ba + H_2O$. In heissem Wasser schwer lösliche, tiefrothe Wärzchen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in Protocutechusäure entsteht eine bei 178° schmelzende Nitrooxybenzoësäure, vielleicht mit jener identisch.

Dinitro-p-oxybenzoësäure (63), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$, aus Dinitro-p-amidobenzoësäure mit salpetriger Säure oder mit Kalilauge dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, gelben Tafeln, welche bei 235—237° schmelzen. Die gelben oder orangefarbenen Salze krystallisiren gut.

Bariumsalz, $C_7H_2N_2O_7Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Tiefgelbe Nadeln. Aethyläther. Bei 87° schmelzende Nadeln. Das Silbersalz giebt mit Jodäthyl

Dinitroäthoxybenzoësäureäthyläther (63), $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5CO_2C_2H_5$, kleine, bei 59° schmelzende Nadeln.

Amido-p-oxybenzoësäure (64), $C_6H_3NH_2OHCO_2H$, durch Reduction der Nitroverbindung dargestellt, krystallisirt in Nadeln.

Säuren, $C_8H_8O_3$.

Oxyphenylessigsäuren, $C_6H_4OHCH_2CO_2H$. o-Oxyphenylessigsäure (73) entsteht beim Kochen von o-Oxymandelsäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. In Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung violett. Bei der Destillation entsteht das

Anhydrid, $C_8H_6O_2$. Rautenförmige, bei 49° schmelzende Tafeln. Siedet bei 236—238°. Wird durch Wasser in die Säure übergeführt.

m-Oxyphenylessigsäure (74), aus m-Amidophenylessigsäure mit salpetriger Säure oder durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol in feinen, bei 129° schmelzenden Nadeln. In Wasser leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Eisenchlorid färbt vorübergehend violett.

p-Oxyphenylessigsäure. Dasselbe findet sich im Menschenharn (75) und im Harn von mit Tyrosin gefütterten Kaninchen. Sie entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidophenylessigsäure (77) und bei der Zersetzung von Wolle (76) mittelst faulender, alkalischer Fleischflüssigkeit. Das Nitril ist ein Zersetzungsprodukt des im weissen Senfsamen enthaltenen Sinalbins (78, 79). Krystallisirt aus Wasser in flachen, prismatischen Nadeln, welche bei 148° schmelzen. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid giebt eine schwach violette, sogleich in schmutziges Grün über-

gehende Färbung. Im Organismus des Hundes wird sie in Oxyphenacetursäure, bei 153° schmelzend, übergeführt.

Calciumsalz (77, 79), $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4H_2O$. Tafeln oder Prismen.

Methyläther (78), $C_6H_4OHCH_2CO_2CH_3$. Siedet unter 760·5 Millim. bei 310 (Hg im Dampf). Spec. Gew. = 1·19477 bei 0°/4°, = 1·18668 bei 10°/4°, = 1·17863 bei 20°/4°.

Aethyläther (78), $C_6H_4OHCH_2CO_2C_2H_5$. Siedet unter 760 Millim. Druck bei 314° (Hg im Dampf). Spec. Gew. = 1·13856 bei 0°/4°, = 1·13047 bei 9·5°/4°, = 1·12255 bei 18·5°/4°.

Amid (78), $C_6H_4OHCH_2CONH_2$. Bei 175° schmelzende Blättchen.

Methoxyphenylessigsäure (80), $C_6H_4OCH_3CH_2CO_2H$. Perlmutterglänzende, bei 85—86° schmelzende Blättchen.

Amid (78), $C_6H_4OCH_3CH_2CONH_2$. Bei 188—189° schmelzende Blättchen.

Brommethoxyphenylessigsäure, $C_6H_3BrOCH_3CH_2CO_2H$. Bei 114—115° schmelzende Blättchen.

Aethoxyphenylessigsäure, $C_6H_4OC_2H_5CH_2CO_2H$. Dünne, bei 88° schmelzende Blättchen.

Methoxyphenylamidoessigsäure (81), $C_6H_4OCH_3CH(NH_2)CO_2H$, aus dem Nitril dargestellt, bildet Nadeln, welche ohne zu schmelzen bei 225° sublimiren.

Toluylsäuren, $C_6H_3CH_3OHCO_2H$. o-Oxy-o-toluylsäure (289), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{6}{OH}$, entsteht durch Schmelzen von o-Brom-o-toluylsäure mit Kali. Feine Nadeln, welche bei 168° schmelzen. Leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei 25° in 700 Thln. Wasser löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenchlorid färbt die Lösung blauviolett. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht m-Kresol.

m-Oxy-o-toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{OH}$, aus den entsprechenden Sulfo- (289) und Amido-o-toluylsäuren (290) dargestellt, bildet glasglänzende Nadeln, welche bei 183° schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, unlöslich in Chloroform. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag. Wird durch concentrirte Salzsäure bei 200° nicht verändert.

Methoxytoluylsäure, $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Bei 146° schmelzende Nadeln.

m-Oxy-o-toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{5}{OH}$, aus den entsprechenden Sulfamin- (291) und Amido-o-toluylsäuren (290) dargestellt, krystallisirt in durchsichtigen, bei 172° schmelzenden Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Chloroform löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag. Wird durch Salzsäure bei 220° nicht verändert.

p-Oxy-o-toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{OH} + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht aus der entsprechenden Sulfamin- (291) und Amido-o-toluylsäuren (290), sowie aus dem Aldehyd (292). Neben wenig o-Oxy-p-toluylsäure entsteht sie beim Erhitzen von m-Kresol (271) mit Tetrachlormethan und alkoholischem Natron. Kleine Nadeln, welche wasserfrei bei 177—178° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Chloroform löslich.

Methoxytoluylsäure (271), $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Bei 176° schmelzende Nadeln.

o-Oxy-m-toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{5}{CH_3}\underset{6}{OH}$, entsteht aus den entsprechenden Sulfamin- (295) und Amido-m-toluylsäuren (294), beim Behandeln von o-Kresol (293) mit Kohlensäure und Natrium, und neben p-Oxy-m-toluylsäure aus o-Kresol (271) und Tetrachlormethan. Lange, flache, bei 164° schmelzende

Nadeln, welche in kaltem Chloroform leicht löslich sind. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid färbt die Lösung intensiv violett. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht m-Kresol.

o-Oxy-m-Toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CH_3}\underset{6}{OH}$, entsteht aus p-Kresol mit Natrium und Kohlensäure (293) oder mit Tetrachlormethan (271) und Kali, durch Schmelzen der entsprechenden Brom- und Sulfotoluylsäure (294), m-Xylolsulfonsäure (297), des Xylenols (283) mit Kali, und bei der Behandlung der entsprechenden Amidosäure (294, 296) mit salpetriger Säure. Sehr lange Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine stark violette Färbung. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht p-Kresol, beim Glühen mit Kalk o-Kresol (283). Durch Einwirkung von $POCl_3$ entstehen zwei Körper (316), welchen wahrscheinlich die Formeln $C_{32}H_{26}O_9$ und $C_{48}H_{38}O_{13}$ zukommen. Letzterer giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Toluylsäureamid.

Methyl- und Aethyläther (293) sind flüssig.

Amid (316) bildet bei 176° schmelzende Nadeln.

Methoxytoluylsäure (298, 299), $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Bei 67° resp. 70° schmelzende Nadeln. Amid (298) schmilzt bei 163°.

Nitrooxytoluylsäure (300), $C_6H_2NO_2CH_3OHCO_2H$. Bei 172° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

m-Oxy-m-Toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{OH}$, entsteht beim Schmelzen der entsprechenden Sulfonsäure (294) mit Kali und neben Alkohol und Oxalsäure beim Kochen von Acetonoxaläther (301) mit überschüssigem Barytwasser

$$C_{12}H_{16}O_8 = C_8H_8O_3 + C_2O_4H_2 + C_2H_6O.$$

Lange, bei 208° schmelzende Tafeln. Unzersetzt sublimirbar und nicht flüchtig mit Wasserdampf. Auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Wird selbst bei 230° von concentrirter Salzsäure nicht zersetzt, beim Glühen mit Kalk entsteht m-Kresol.

Methyläther, $C_6H_3CH_3OHCO_2CH_3$. Bei 92—93° schmelzende Blättchen.

Trinitrooxytoluylsäure, Nitrococcussäure, $C_6(NO_2)_3CH_3OHCO_2H$, entsteht durch Nitriren von m-Oxy-m-Toluylsäure (300) und durch Kochen von Cochenille (302) mit Salpetersäure. Farblose, bei 170—180° unter Zersetzung schmelzende Blättchen. Verpufft bei höherer Temperatur. Salze sind gelb gefärbt,

p-Oxy-m-Toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH} + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht aus der entsprechenden Amido- (303), Brom- (294) und Sulfamintoluylsäure (295) und neben der bei 163° schmelzenden o-Oxy-m-Toluylsäure aus o-Kresol (271), Tetrachlormethan und Natron. Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 172—173° schmelzen. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Kupfersalz (304), $(C_8H_7O_3)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelgrüne Prismen.

Methoxytoluylsäure (271), $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Mikroskopisehe, bei 192—193° schmelzende Nadeln. Methyläther schmilzt bei 67°.

Aethoxyltoluylsäure (305), $C_6H_3CH_3OC_2H_5CO_2H$. Krystallinisch.

Nitrooxytoluylsäure (306), $O_6H_2NO_2CH_3OHCO_2H$. Gelbe, bei 86—87° schmelzende Nadeln. Salze sind gelb oder orange gefärbt.

o-Oxy-p-Toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{OH}$, entsteht aus p-Xylenol (284), aus Amido-p-toluylsäure (317), aus m-Kresol, Natrium und Kohlensäure (307) und neben p-Oxy-o-Toluylsäure, aus m-Kresol, Natron und Tetrachlormethan (271).

Krystallisirt in Nadeln oder in monoklinen Säulen, welche bei 177° (corr.) schmelzen (308). Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Eisenchlorid färbt intensiv violett. Giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° m-Kresol. Methyläther siedet bei 236—237°. Die Alkyläthersäuren entstehen durch Oxydation von Thymolderivaten.

Methoxytoluylsäure (271), $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Bei 103—104° schmelzende Blätter.

Dibrommethoxytoluylsäure (309), $C_6HBr_2CH_3OCH_3CO_2H$, durch Oxydation von Dibromthymolmethyläther dargestellt, schmilzt bei 193—194°.

Nitromethoxytoluylsäure (309, 310), $C_6H_2NO_2CH_3OCH_3CO_2H$. Schmilzt bei 173°.

Aethoxytoluylsäure (309), $C_6H_3CH_3OC_2H_5CO_2H$ und ihr Nitroprodukt schmelzen bei 108—110° resp. bei 161—162°.

m-Oxy-p-Toluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$, entsteht aus den entsprechenden Amido- (312), Brom- (311), Chlor- (311), Sulfo- (314) und Sulfamintoluylsäuren (287). Lange, bei 206—207° (corr.) schmelzende Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Chloroform. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 270° unverändert; beim Glühen mit Kalk entsteht o-Kresol.

Aethyläther, $C_6H_3CH_3OHCO_2C_2H_5$. Bei 74—75° schmelzende, wavellitartige Drusen.

Methoxytoluylsäure, $C_6H_3CH_3OCH_3CO_2H$. Bei 156° schmelzende Nadeln.

Nitrooxytoluylsäure (315), $C_6H_2NO_2CH_3OHCO_2H$. Goldgelbe, bei 187—188° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_9H_{10}O_3$.

Aethylphenolcarbonsäuren, $C_6H_3C_2H_5OHCO_2H$. Dieselben entstehen aus p- resp. o-Aethylphenol mit Kohlensäure und Natrium. 1. o-$C_6H_3C_2H_5OHCO_2H$ (71). Schmilzt bei 112°. Eisenchlorid färbt violett.

2. p-$C_6H_3C_2H_5OHCO_2H$ (72). Seideglänzende, bei 118—120° schmelzende Nadeln. Eisenchlorid färbt violett.

o-Oxymesitylensäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$. Bd. 7, pag. 212.

p-Oxymesitylensäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{CH_3}$. Bd. 7, pag. 212.

Oxyxylylsäuren, $C_6H_2(CH_3)_2OHCO_2H$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$, (81a, 82), entsteht beim Schmelzen des entsprechenden Pseudocumenols oder von Pseudocumolsulfonsäure mit Kali. Bei 199° schmelzende Nadeln. Eisenchlorid färbt intensiv violett. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° entsteht o-Xylenol. 2. Xyletinsäure (83), beim Behandeln von p-Xylenol mit Kohlensäure und Natrium entstehend, bildet bei 137° schmelzende Nadeln. 3. Beim Schmelzen von Bromxylylsäure (84) mit Kali entstehen 3 Oxyxylylsäuren.

a) $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{CH_3}$(?), schmilzt bei 170·5°. Wird von Eisenchlorid nicht gebläut, und beim Erhitzen mit HCl nicht gespalten. Sie entsteht auch beim Schmelzen (146) von äthyl-p-xylolsulfonsaurem Kalium mit Kali.

b) $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{6}{CH_3}$. Schmilzt bei 144°.

c) $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3}$. Schmilzt bei 153°. Die b und c Säuren werden durch Eisenchlorid gebläut, und beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und p-Xylenol gespalten.

o-m-p-Hydrocumarsäure, $C_6H_4OHCH_2CH_2CO_2H$. Bd. 3, pag. 53—59.

Phloretinsäure, $C_6H_4{<}^{OH}_{CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}}$. Dieselbe entsteht neben Phloro-

glucin beim Kochen von Phloretin (86) mit Kalilauge. $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$.

Zur Darstellung (85, 87) werden 20 Gr. Phloretin mit 150 Cbcm. Kalilauge (spec. Gew. = 1·2) drei Stunden gekocht, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, mit wenig überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt, und das Phloroglucin mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird mit Schwefelsäure übersättigt, die Säure mit Aether ausgezogen, aus der ätherischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff die braunen Verunreinigungen gefällt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt und der Aether verdunstet.

Monokline Säulen, welche bei 129° schmelzen. In kaltem Aether leicht löslich, ziemlich in kaltem Wasser, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Eisenchlorid giebt eine grüne Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure (88). Mit Phosphoroxychlorid entsteht das Triphloretid (87), $C_{27}H_{26}O_7$. Feine Blättchen. Beim Erhitzen mit Phloroglucin entsteht Phloroglucid, welches kleine Krystalle bildet. Brom erzeugt Dibromphloretinsäure. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, welche schlecht krystallisiren.

Methyl- und Isoamyläther sind dicke Flüssigkeiten.

Methoxyphloretinsäure (89), $C_6H_4OCH_3C_2H_4CO_2H$. Bei 103·4° schmelzende Krystalle. Methyläther. Bei 38° schmelzende Tafeln.

Aethoxyphloretinsäure (89), $C_6H_4OC_2H_5C_2H_4CO_2H$. Bei 106·5° schmelzende Schuppen.

Amid (90), $C_9H_9O_2 \cdot NH_2$. Feine, bei 110—115° schmelzende Prismen.

Dinitrophloretinsäure (90), $C_6H_2(NO_2)_2OHC_2H_4CO_2H$, entsteht in zwei Modificationen, je nachdem conc. kalte oder verdünnte warme Salpetersäure angewandt wird. Sie bilden hell- resp. dunkelgelbe Krystalle.

Isophloretinsäure (85). Durch Schmelzen von Isophloretin mit Kali und durch Einwirkungen salpetriger Säure auf p-Amidohydratropasäure, $C_6H_4NH_2CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, entsteht eine Säure, welche mit Phloretinsäure in jeder Beziehung identisch ist, jedoch von Eisenchlorid nicht grün gefärbt wird.

Säuren, $C_{10}H_{12}O_3$.

o-Oxyphenylbuttersäure, $C_6H_4{<}^{OH}_{C_3H_6CO_2H}$. Bd. 3, pag. 65.

o- und p-Propylphenolcarbonsäuren, $C_6H_3C_3H_7OHCO_2H$. Bd. 3, pag. 73.

Isooxycuminsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$. Bd. 3, pag. 73.

Thymoxycuminsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$. Bd. 3, pag. 72.

Oxycuminsäure (67), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, bei anhaltendem Schmelzen von β-Isocymolschwefelsäure mit Kali entstehend, schmilzt bei 166—170°. Eisenchlorid färbt intensiv blau.

Cumophenolcarbonsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{C_3H_7}$. Bd. 3, pag. 73.

o-Isopropylphenolcarbonsäure (68), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH(CH_3)_2}$, aus Isopropylphenol, Natrium und Kohlensäure dargestellt, bildet lange, bei 71—72° schmelzende Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenchlorid färbt intensiv blau.

Methyläthylsalicylsäure (69), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{C_2H_5}$(?), entsteht beim Schmelzen von sym. Dimethyläthylbenzolsulfonsäure. Lange, bei 147—149° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln. Eisenchlorid färbt blau.

Oxydurylsäure (70), $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{CH_3}$. Durch längeres Schmelzen von Durenol mit Kali entstehend, bildet kleine, bei 148° schmelzende Nadeln.

Eisenchlorid färbt vorübergehend blau. Wird durch Salzsäure bei 200° in CO_2 und o-Cumenol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{OH}$ gespalten.

Oxy-β-isodurylsäure (182), $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CH_3}\underset{6}{CH_3}$, entsteht beim Erhitzen von p-Cumenolnatrium mit flüssiger Kohlensäure auf 170—180°. Bei 181° schmelzende Nadeln, etwas höher erhitzt, in Kohlensäure und Cumenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

Säuren, $C_{11}H_{14}O_3$.

Methoxyphenylvaleriansäure, $C_6H_4OCH_3C_4H_8CO_2H$. Durch Reduction von α- oder β-Methylbutyrcumarinsäure $C_6H_4OCH_3C_4H_6CO_2H$ dargestellt, ist ein dickes, grossentheils unzersetzt siedendes Oel. Ein Dibromderivat schmilzt bei 159° unzersetzt.

p-Isobutylsalicylsäure (190), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{C_4H_9}$, aus Natriumisobutylphenolat und Kohlensäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenchlorid färbt tiefviolett.

Methyläther, $C_6H_3C_4H_9OHCO_2CH_3$. Grosse Krystalle. Schmilzt bei 54°, siedet bei 266°.

Aethyläther, $C_6H_3C_4H_9OHCO_2C_2H_5$. Siedet bei 276°.

Phenyläther, $C_6H_3C_4H_9OHCO_2C_6H_5$. Bei 68° schmelzende Krystalle. Siedet nicht unzersetzt.

o-Thymotinsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{C_3H_7}\underset{6}{CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure auf Thymol und Natrium (185). Seideglänzende, bei 123° schmelzende Krystalle (184). Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in heissem Wasser löslich, unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt tiefblau. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° entsteht Thymotid (186), $C_{11}H_{12}O_2$, bei 187° schmelzende Nadeln.

p-Thymotinsäure (184), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\,\underset{3}{C_3H_7}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3}$, aus Thymol mit Methantetrachlorid und Natronlauge dargestellt, krystallisirt in breiten, bei 157° schmelzenden Blättchen. Löslichkeit wie bei der Orthosäure. Eisenchlorid färbt nicht.

Methylthymotinsäure (184), $C_6H_2C_3H_7CH_3OCH_3CO_2H$. Seideglänzende, bei 137° schmelzende Nadeln.

o-Carvacrotinsäure (187, 188), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{C_3H_7}\underset{5}{CH_3}\underset{6}{OH}$, aus Carvacrol, Natrium und Kohlensäure dargestellt, bildet lange, bei 136° schmelzende Nadeln. Unzersetzt sublimirbar. Eisenchlorid färbt blau (188), resp. violett (187).

p-Carvacrotinsäure (187), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\,\underset{2}{C_3H_7}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3}$, entsteht durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds. Lange, bei 80° schmelzende Nadeln. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Cymenotinsäure (189), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\,\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{C_3H_7}$, aus m-Isocymophenol, Kohlensäure und Natrium dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen, bei 147° schmelzenden Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Eisenchlorid färbt blauviolett. Methyläther schmilzt bei 148°.

Ungesättigte Monoxycarbonsäuren.

Säuren, $C_9H_8O_3$.

o-m-p-Cumarsäure, Oxyzimmtsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH = CH - CO_2H\end{cases}$.
Bd. 3, pag. 54—59.

Säuren, $C_{10}H_{10}O_3$.

o- und p-Propioncumarsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH = CH - CH_2 - CO_2H\end{matrix}$. Bd. 3, pag. 65—66.

o-β-Methylcumarsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH(CH_3) = CH - CO_2H\end{matrix}$. Bd. 3. pag. 66.

Propenylsalicylsäure (91), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_5}$, durch Erhitzen von Oxyisopropylsalicylsäure mit verdünnter Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in feinen, bei 145—146° schmelzenden Nadeln, welche bei 150° unter geringer Zersetzung sublimiren. Schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Eisenchlorid färbt intensiv rothviolett. Wird Oxyisopropylsalicylsäure mit rauchender Salzsäure gekocht, so entsteht eine

Polymere Propenylsalicylsäure (91, 92), welche bei 230° unter Abspaltung von Kohlensäure schmilzt, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, und mit Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird.

Säuren, $C_{11}H_{12}O_3$.

o- und p-Butyrcumarsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH = CH - CH_2 - CH_2CO_2H\end{matrix}$. Bd. 3, pag. 66.

m-β-Dimethylcumarsäure (93), $C_6H_3\underset{1}{C(CH_3) = CH - CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{CH_3}$. Das Anhydrid, Dimethylcumarin, aus Acetessigester, p-Kresol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, bildet lange, bei 148° schmelzende Nadeln. Giebt mit Brom ein Bromdimethylcumarin.

o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure (340), $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH = C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2 - CO_2H\end{matrix}\end{matrix}$, entsteht neben Cumarinpropionsäure, beim Erhitzen von Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Acetanhydrid. Grosse, bei 73° schmelzende Blätter. Bariumsalz, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$.

Säuren, $C_{12}H_{14}O_3$.

Valeriancumarsäure, $C_6H_4OHC_5H_8CO_2H$. Bd. 3, pag. 66.

o-Oxycumenylakrylsäure (94), $C_6H_3\underset{1}{CH = CH - CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, aus o-Amidocumenylakrylsäure mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt in schiefen bei 176° schmelzenden Tafeln.

m-Oxycumenylakrylsäure (95), $C_6H_3CH = CH - CO_2HOHC_3H_7$, analog der vorigen dargestellt, bildet farblose, bei 205—206° schmelzende Nadeln oder Blättchen.

Säuren, $C_{13}H_{16}O_3$.

o-Methylpropylcumarsäure (96), $C_6H_2\underset{1}{CH = CH - CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{5}{C_3H_7}\underset{6}{OH}$. Das Anhydrid, $C_{13}H_{14}O_2$, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen Thymol und Aepfelsäure mit conc. Schwefelsäure. Feine, bei 53° schmelzende Nadeln. Siedet bei 220—230°.

p-Thymoakrylsäure (97), $C_6H_2\underset{1}{CH = CH - CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{C_3H_7}$. Das Acetat entsteht beim Kochen von 2 Thln. p-Thymotinaldehyd mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Acetanhydrid. Mikroskopische, bei 180° schmelzende Krystalle. Die Methyläthersäure, $C_6H_2CH_3C_3H_7OCH_3C_2H_2CO_2H$, bildet bei 141° schmelzende Nadeln.

Einbasisch-dreiatomige Säuren.

Säuren, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Dioxybenzoësäuren. 1. Brenzcatechin-o-carbonsäure (98), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{OH} + 2H_2O$. Dieselbe entsteht in kleinen Mengen neben Protocatechusäure beim Erhitzen von Brenzcatechin mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak auf 140° und beim Schmelzen von m-Jodsalicylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{J}$, mit Kali. Setzt sich aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln oder wasserfreien Warzen ab, welche bei 204° schmelzen. Eisenchlorid erzeugt eine tiefblaue Färbung, welche durch Soda violett wird. Zerfällt leicht in Kohlensäure und Brenzcatechin.

Bariumsalz, $C_7H_4O_4Ba + 5H_2O$. Durchsichtige Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz ist bei 18° in 95—100 Thln. Wasser löslich.

2. Protocatechusäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH} + H_2O$. Dieselbe findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (99). Sie entsteht, wie bei der vorigen Säure erwähnt, beim Erhitzen von Brenzcatechin (98) mit kohlensaurem Ammon, beim Schmelzen von p-Kresolsulfonsäure (36), einer Reihe von Oxybenzoësäurederivaten, z. B. Sulfo- (100) und Bromanissäure (101), Sulfo- und Jodparoxybenzoësäure (101), von Sulfo-m-oxybenzoësäure (101), einer grossen Anzahl von Pflanzenstoffen und Harzen, wie Guajakharz (102), Benzoëharz (103), Drachenblut (103), *Asa foetida* (104), Kino (109), Katechin (105), Maclurin (106) etc. mit Kali, in den letzteren Fällen häufig neben p-Oxybenzoësäure. Wird Chinasäure (107, 108) mit wässerigem Brom behandelt, so entsteht ebenfalls Protocatechusäure.

Zur Darstellung (102, 109), wird feingepulverter ostindischer Kino in die dreifache Menge schmelzendes Aetznatron bei schwacher Hitze unter Umrühren eingetragen, das hellbraun gewordene Produkt in 20 Thln. heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Nach 24 Stunden wird filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, und die beim Verdunsten zurückbleibende Säure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Fällen mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gereinigt.

Monokline Nadeln, deren Schmelzpunkt (110) zu 194° und 199° angegeben wird. Wird bei 100° wasserfrei. Spec. Gew. (45) = 1·5415 bei 4°. Lösungswärme (111) in Wasser a) wasserfrei = — 5·490, b) + H_2O = — 6·970 Cal. Neutralisationswärme (111) durch NaOH = 12·432 Cal. (1. Mol. NaOH), = 6·937 Cal. (2. Mol. NaOH), = 1·245 Cal. (3. Mol. NaOH), = 0·228 Cal. (4. Mol. NaOH), Total = 21·342 Cal.

1 Grm. Säure ist bei 14° in 53—55 Cbcm., bei 60° in 10—10·5 Cbcm., bei 75—80° in 3·5—3·7 Cbcm. Wasser löslich. Sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich, fast unlöslich in siedendem Benzol. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blaugrün, die Farbe wird durch etwas Soda dunkelroth. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Mit Bleizucker entsteht ein in Essigsäure löslicher Niederschlag. Die Säure wird bei der Destillation leicht in Kohlensäure und Brenzcatechin gespalten, ebenso beim Schmelzen mit Natron. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung entsteht Carboxytartronsäure, neben Oxalsäure, Pikrinsäure, Dinitrophenol, Nitro-p-oxybenzoësäure etc. Beim Erhitzen mit wässriger Arsensäure entsteht die Diprotocatechusäure, $C_{14}H_{10}O_7$; beim Erhitzen mit fester wird Katellagsäure gebildet. $POCl_3$ erzeugt Tetraprotocatechusäure, $C_{28}H_{18}O_{13}$.

Salze krystallisiren schwierig. Ammoniumsalz, $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ (114), durch trockenes Ammoniak entstehend, verliert an feuchter Luft Ammoniak. $(C_7H_5O_4)_2Ba + 5H_2O$. Krystalle. $(C_7H_5O_4)_2Pb \cdot 2PbO$, (bei 130°) amorpher Niederschlag. Durch Lösen in Essigsäure entsteht das Salz. $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$.)

Protocatechu-p-Oxybenzoesäure (103), $C_7H_6O_4 \cdot C_7H_6O_3 + 2H_2O$. Dicke Prismen.

Methyläther (115), $C_6H_3(OH)_2CO_2CH_3$. Bei 134·5° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (107), $C_6H_3(OH)_2CO_2C_2H_5$. Bei 134° (corr.) schmelzende Prismen.

Bromprotocatechusäure (117), $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H$. Feine, rhombische Nadeln. Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° entsteht Tetrabrombrenzcatechin.

Diacetat, $C_6H_3(OCOCH_3)_2CO_2H$, schmilzt bei 151—153°.

m-Methylprotocatechusäure, Vanillinsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation (119) von Vanillin, $C_6H_3CHOOCH_3OH$, an feuchter Luft und von Coniferin (120) mit Kaliumpermanganat. Dimethylprotocatechusäure (120), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° in m- und p-Methylprotocatechusäure. Die Acetate des Kreosols (121), Eugenols (122, 123), der Ferulasäure (123), Homovanillinsäure (112) geben beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Acetvanillinsäure. Glycovanillinsäure (124) zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Vanillinsäure und Glykose. Krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 207° schmelzen. Lösungswärme (118) in Wasser = — 5·15 Cal. Neutralisationswärme durch Natron vergl. BERTHELOT (118). 1 Grm. Säure (112) ist bei 14° in 850—865 Cbcm., bei 75—80° in 62—63 Cbcm., bei 95—100° in 39—40 Cbcm. Wasser löslich. Sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure, bei der Destillation mit Kalk Guajakol. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

Methyläther (125), $C_6H_3OHOCH_3CO_2CH_3$. Bei 62—63° schmelzende Nadeln. Siedet bei 285—287°.

Aethyläther (121), $C_6H_3OHOCH_3CO_2C_2H_5$. Schmilzt bei 44°. Siedet bei 291—293°.

Acetat (112), $C_6H_3OCOCH_3OCH_3CO_2H$. Feine, bei 142° schmelzende Nadeln.

Benzoat, $C_6H_3OCOC_6H_5OCH_3CO_2H$. Bei 178° schmelzende Blättchen.

Bromvanillinsäure (125), $C_6H_2BrOHOCH_3CO_2H$. Bei 192—193° schmelzende Nadeln. Acetat. Bei 167° schmelzende Prismen.

Nitrovanillinsäure (126). 1. $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{?}{NO_2}$, aus dem Acetat dargestellt, bildet glänzende Nadeln, welche sich bei 210° ohne zu schmelzen, zersetzen. Acetat (125, 126), durch Nitriren von Acetylvanillinsäure dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 180—181° schmelzenden Nadeln.

2. $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$ (127). Durch Oxydation von Nitroeugenolacetat dargestellt, bildet gelbe, bei 202° schmelzende Nadeln.

p-Methylprotocatechusäure, Isovanillinsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OCH_3}$. Der Methyläther (125) derselben entsteht neben jenem der Protocatechusäure und Dimethylprotocatechusäure beim Erhitzen von 1 Mol. Protocatechusäure, 2 Mol. Kali und 2 Mol. Jodmethyl auf 150—170°. Hemipinsäure (128), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Chlormethyl und Isovanillinsäure, Methylnorhemipinsäure, $C_6H_2OHOCH_3(CO_2H)_2$, liefert dieselbe neben CO_2 bei der trockenen Destillation. Die Bildung aus Dimethylprotocatechusäure wurde oben erwähnt.

Glänzende, bei 250° schmelzende Prismen, welche fast unzersetzt sublimiren. Bei 14° in 165—170 Thln., bei 100° in 155—160 Thln. Wasser löslich (125). Leicht in Alkohol und Aether löslich.

Acetat (125). Bei 206—207° schmelzende Schuppen.

Nitroisovanillinsäure (125), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OCH_3}\underset{6}{NO_2}$. Glänzende, bei 172—173° schmelzende Nadeln. Acetat. Bei 168—169° schmelzende Nadeln.

Dimethylprotocatechusäure, Veratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Findet sich im Samen von *Veratrum Sebadilla* (129). Sie entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen Protocatechusäure (130), Kali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 140°, bei der Oxydation von Eugenol- und Isoeugenolmethyläther (131, 147) mit Kaliumbichromat und Eisessig, und von Kreosolmethyläther (132) mit Kaliumpermanganat. Papaverin (133), $(CH_3O)_2C_6H_3-CH_2-C_9H_4N(OCH_3)_2$, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. neben anderen Produkten Protocatechusäure. Aus Papaveraldin (134), $(CH_3O)_2C_6H_3COC_9H_4N(OCH_3)_2$, entsteht sie neben Dimethoxychinolin beim Schmelzen mit Kali, aus Pseudoaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$, und Veratrin (135), beim Erhitzen mit alkoholischem Natron. Zur Darstellung dient Eugenolmethyläther. Nadeln, welche aus einer concentrirten wässerigen Lösung (125) oberhalb 50° wasserfrei, aus einer verdünnten unterhalb 50° mit 1 Mol. Wasser krystallisiren. Schmilzt bei 179—181°. Sublimirbar. Bei 14° in 2100—2150 Thln., bei 100° in 160—165 Thln. Wasser löslich. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Beim Glühen mit Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Dimethylbrenzcatechin.

Bariumsalz (130), $(C_9H_9O_4)_2Ba + 6H_2O$. Feine, in Alkohol nicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Methyläther (125), $C_9H_9O_4CH_3$. Bei 59—60° schmelzende Nadeln. Siedet bei 300°.

Aethyläther (126), $C_9H_9O_4C_2H_5$. Bei 43—44° schmelzende Nadeln. Siedet bei 295—296°.

Bromveratrumsäure (125), $C_6H_2Br(OCH_3)_2CO_2H$. Bei 183—184° schmelzende Nadeln.

Dibromveratrumsäure (183), $C_6HBr_2(OCH_3)_2CO_2H$, durch Oxydation von Dibromeugenolmethyläther dargestellt, bildet silberglänzende, bei 182° schmelzende Nadeln.

Nitroveratrumsäure (126), $C_6H_2NO_2(OCH_3)_2CO_2H$. Durch Nitriren der Säure dargestellt, bildet gelbe Nadeln.

Methyläther. Bei 144° schmelzende Nadeln. Aethyläther. Bei 99—100° schmelzende Prismen.

Isonitroveratrumsäure (125), $C_6H_2NO_2(OCH_3)_2CO_2H$, aus Jodmethyl, Kali und Nitrovanillinsäure dargestellt, bildet bei 200—202° schmelzende Nadeln. Methyläther. Bei 127—128° schmelzende Nadeln.

Amidoveratrumsäure (126), $C_6H_2NH_2(OCH_3)_2CO_2H$. Krystalltafeln. Aethyläther schmilzt bei 88—89°.

Diäthylprotocatechusäure, $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Durch Erhitzen von Protocatechusäure (130) mit Jodäthyl und Kali oder von Quercetinhexäthyläther (136) mit alkoholischem Kali entstehend, bildet glänzende, bei 165—166° schmelzende Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 3H_2O$. Lange Nadeln. Aethyläther. Bei 56—57° schmelzende Krystalle.

Aethylvanillinsäure (119, 137), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OC_2H_5}$. Bei 190° schmelzende Nadeln.

Propylvanillinsäure (138), $C_6H_3CO_2HOCH_3OC_3H_7$. Nadeln.

Methylenprotocatechusäure, Piperonylsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3COOH$. Bd. 2, pag. 38.

Aethylenprotocatechusäure (145), $C_2H_4{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3CO_2H$, aus Bromäthylen, Protocatechusäure und Kali dargestellt, kyrstallisirt in glänzenden, bei 133·5° schmelzenden Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen mit 3 Mol.

Phosphorpentachlorid auf 130° entsteht das Chlorid der Dichloräthylenprotocatechusäure, $C_2H_2Cl_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3COCl$. Die sehr zersetzliche Säure schmilzt bei 118—121°.

Bariumsalz, $(C_9H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$, durchsichtige, und Calciumsalz, $(C_9H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$, grosse, monokline Krystalle, sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Aethyläther, $C_9H_7O_4 \cdot C_2H_5$. Bei 27—28° schmelzende Prismen.

3. sym. m-Dioxybenzoësäure, Resorcylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dieselbe entsteht beim Schmelzen von m-m-Benzoëdisulfonsäure (148), sowie der Sulfonsäuren (149) von m-Brom- und p-Brombenzoësäure mit Kali. Bei 232 bis 233° schmelzende Nadeln oder Prismen. Ziemlich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Beim Erhitzen (150) mit 8 Thln. Natron auf 350° entsteht Resorcin und Kohlensäure. Bei der Destillation oder beim Erwärmen mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure entsteht Anthrachryson, $C_{14}H_8O_6$, welches aus der tiefrothen Lösung durch Wasser in grünen Flocken ausfällt.

Salze (148), sind meist in Wasser löslich. Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Bariumsalz, $(C_7H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$. Warzige Aggregate.

Aethyläther (148), $C_6H_3(OH)_2CO_2C_2H_5$. Bei 100° schmelzende Prismen.

Methyldioxybenzoësäuremethyläther, $C_6H_3OHOCH_3CO_2CH_3$. Siedet bei 315° unter Zersetzung.

Dimethyldioxybenzoësäure (151), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, entsteht auch durch Oxydation von Orcindimethyläther. Feine, bei 175—176° schmelzende Nadeln. Bildet krystallinische Salze. Methyläther. Bei 81° schmelzende Säulen. Siedet bei 298°.

p-Nitrodimethyldioxybenzoësäure (153), $C_6H_2(OCH_3)_2\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{NO_2}$. Gelbe, bei 225° schmelzende Nadeln, welche unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Salze krystallisiren gut. Mit Zinn und Salzsäure entsteht

p-Amidodimethyloxybenzoësäure (153), $C_6H_2(OCH_3)_2NH_2CO_2H$. Sechsseitige, bei 182° unter Zersetzung schmelzende Tafeln. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Diäthyldioxybenzoësäure (152), $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Bei 88° schmelzende Nadeln. Aethyläther ist ölig.

Bromdioxybenzoësäure (152), $C_7H_5BrO_4 + H_2O$, aus Dioxybenzoesäure mittelst Bromwasser dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen, bei 253° schmelzenden Nadeln. Bildet ein schwer lösliches Kupfersalz.

Tribromdioxybenzoesäure (148), $C_7H_3Br_3O_4$. Grosse, bei 183° schmelzende Tafeln.

4. asym. m-Dioxybenzoësäure, β-Resorcylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$, dieselbe entsteht neben der folgenden Säure und Oxyphtalsäure beim Erhitzen von 1 Thl. Resorcin (154) mit 4 Thln. kohlensaurem Ammon und 5 Thln. Wasser auf 120—130°, beim Kochen von Resorcin (155) mit doppeltkohlensaurem Kali und Wasser, beim Schmelzen der entsprechenden Benzoëdisulfonsäure (156, 157), der p-Kresolsulfonsäure, des Resorcylaldehyds (158) und des Umbelliferons (158) mit Kali, und bei der Oxydation von Morin (159), $C_{12}H_8O_6 + 2H_2O$, mit Salpetersäure. Nadeln oder Prismen, welche je nach den Bedingungen der Krystallisation $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, oder 3 Mol. Wasser enthalten. Nach längerem Stehen an der Luft enthalten die Krystalle $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 204 bis 205° und zerfällt dabei in Resorcin und Kohlensäure. Verbrennungswärme (229) = 676·9 Cal., Bildungswärme = 188·1 Cal. Bei 17° in 381 Thln. Wasser löslich. Leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dunkelroth. Die Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Bariumsalz (154, 159), krystallisirt mit 4 und 7 Mol. H_2O.

o-Methyldioxybenzoësäure (159), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OCH_3}\underset{4}{OH}$, aus dem entsprechenden Aldehyd dargestellt, krystallisirt schwer. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

p-Methyldioxybenzoësäure (159, 160), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OCH_3}$, aus Dioxybenzoësäure, Natriummethylat und Jodmethyl oder durch Erhitzen von Methylresorcinnatrium im Kohlensäurestrom dargestellt, bildet glänzende Nadeln, welche bei 151·5° (160) resp. 154° (159) schmelzen. Wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt.

Dimethyldioxybenzoësäure, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Durch Oxydation des entsprechenden Aldehydes (159), oder von Methylumbellsäure (161, 162) dargestellt, bildet bei 108° schmelzende Nadeln.

Diäthyldioxybenzoësäure (163), $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Bei 99° schmelzende Nadeln.

Bromdioxybenzoësäure (164), $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H + H_2O$. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die ätherische Lösung der Dioxybenzoësäure dargestellt, bildet feine Prismen, welche wasserfrei bei 184° schmelzen. Geht beim Kochen mit 50 Thln. Wasser in Bromresorcin und in Kohlensäure über.

Dibromdioxybenzoësäure (164), $C_6HBr_2(OH)_2CO_2H + H_2O$, analog der vorigen mittelst 2 Mol. Brom dargestellt, schmilzt bei 214° unter Zersetzung. Giebt beim Kochen mit Wasser Dibromresorcin.

5. m-Dioxybenzoesäure, γ-Resorcylsäure (154), $C_6H_3\underset{2}{OH}\underset{1}{CO_2H}\underset{6}{OH} + H_2O$. Die Bildung wurde bei der vorigen besprochen. Feine Nadeln. Beginnt bei 140° in Kohlensäure und Resorcin zu zerfallen; bei stärkerem Erhitzen ist diese Umwandlung vollständig. Wenig Eisenchlorid färbt violett, eine grössere Menge intensiv blau. Die Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt, sie reducirt beim Erhitzen Fehling'sche Lösung. Beim Versetzen mit Bromwasser enstehen Kohlensäure und Tribromresorcin.

Bariumsalz. $(C_7H_5O_4)_2Ba + H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen.

Dimethyldioxybenzoësäure (165), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, aus ihrem Nitril dargestellt, krystallisirt in rektangulären, bei 179° schmelzenden Tafeln.

Methyläthyldioxybenzoësäure (165, 166), $C_6H_3OCH_3OC_2H_5CO_2H$, entsteht aus dem entsprechenden Nitril. Bei 66° schmelzende Nadeln oder Tafeln. Siedet unter 90 Millim. Druck bei 220—225°; unter 170 Millim. Druck bei 250—255°.

Diäthyldioxybenzoësäure (165, 166), $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Tetragonale, bei 122° schmelzende Krystalle.

6. p-Dioxybenzoesäure, Hydrochinoncarbonsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{OH}$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon (170) mit 4 Thln. doppeltkohlensaurem Kali, ebensoviel Wasser und etwas Kaliumsulfit auf 130°, bei der Behandlung der entsprechenden Amidosalicylsäure (167) mit salpetriger Säure, beim Schmelzen der entsprechenden Jod- (167, 168) resp. Bromsalicylsäure (169) oder von Gentisin (172) mit Kali. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Prismen, deren Schmelzp. zu 196—197° (167) resp. 199—200° (168) angegeben wird. Leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung tiefblau. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Kochen. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entstehen Chinon (174) und Kohlensäure, bei der Destillation Hydrochinon (173) und Kohlensäure. Die Salze krystallisiren gut.

Bariumsalz (168), $(C_7H_5O_4)_2Ba$, ist bei 18° in 2·5 Thln. Wasser löslich. Calciumsalz (170), $(C_7H_5O_4)_2Ca + 7H_2O$. Grosse Nadeln oder Prismen.

Aethyläther (167), $C_6H_3(OH)_2CO_2C_2H_5$. Obstartig riechende, bei 75° schmelzende Krystalle.

m-Methylhydrochinoncarbonsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{OCH_3}$, entsteht durch Oxy-

dation von Acetyl-m-methyloxysalicylaldehyd (171), $C_6H_3CHOOCOCH_3OCH_3$, und durch Erhitzen von Hydrochinonmethyläthernatrium (160), $C_6H_4OCH_3ONa$, im Kohlensäurestrom bei 220—225°. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 141—142° schmelzenden Nadeln. Bei 10° in 587 Thln., bei 100° in 11 Thln. Wasser löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung hellblau. Bariumsalz, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$. Leicht in Wasser löslich. Silbersalz ist schwer löslich.

Dimethylhydrochinoncarbonsäure (171), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, aus dem entsprechenden Aldehyd dargestellt, bildet seideglänzende, bei 76° schmelzende Nadeln.

Dioxybenzoësäuren unbekannter Constitution.

1. Durch längeres Stehen von Toluol (175) welches mit Untersalpetersäure gesättigt ist, entsteht eine in Blättchen krystallisirende Dioxybenzoësäure, welche bei 170° ohne zu schmelzen sublimirt.

2. Aescioxalsäure (176), $C_7H_6O_4 + H_2O$, entsteht neben Ameisensäure und Oxalsäure beim Kochen von Aesculetin mit Barytwasser. Feinkrystallinische Masse.

Säuren, $C_8H_8O_4$.

Orcincarbonsäure, m-m-Dioxyphenylessigsäure (177), $C_6H_3\underset{1}{CH_2CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH} + H_2O$. Dieselbe entsteht beim Behandeln des Triäthyläthers von Dioxyphenylessigdicarbonsäure, $C_6H(OH)_2\!<\!{(CO_2C_2H_5)_2 \atop CH_2CO_2C_2H_5}$, mit alkoholischem Kali. Krystallisirt in Tafeln oder Nadeln, welche bei 54° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht, nicht in Chloroform löslich. Eisenchlorid färbt violett. Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen Orcin.

α-Homoprotocatechusäure, m-p-Dioxyphenylessigsäure (112), $C_6H_3\underset{1}{CH_2CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Dieselbe entsteht beim 3—4stündigen Erhitzen von 5 Thln. m-Methyläthersäure, 20 Thln. Salzsäure (Spec. Gew. = 1·10) und 25 bis 30 Thln. Wasser auf 170—180°. Feine, bei 127° schmelzende Nadeln. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. 1 Grm. ist bei 14° in 3700 bis 3800 Cbcm., bei 80—85° in 550—580 Cbcm. Benzol löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün, auf Zusatz von Soda blau dann rothviolett gefärbt. Reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Beim Glühen mit Kalk entsteht Homobrenzcatechin. Das krystallinische Bleisalz ist in Essigsäure unlöslich.

m-Methylhomoprotocatechusäure (α-Homovanillinsäure) (112), $C_6H_3\underset{1}{CH_2CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$, aus dem Acetat dargestellt, bildet sechsseitige, bei 142—143° schmelzende Prismen.

Acetat (112), $C_6H_3\underset{1}{CH_2CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCOCH_3}$, entsteht durch Oxydation von Eugenolacetat in Eisessig gelöst, mit Kaliumpermanganat bei 35—40° und zwar neben Acetylvanillinsäure, von welcher es durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser zu trennen ist. Lange, platte Prismen, welche bei 140° schmelzen und darüber erhitzt in Essigsäure und ein Anhydrid gespalten werden.

Dimethylhomoprotocatechusäure, α-Homoveratrumsäure (178), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H + xH_2O$. Feine Nadeln, welche das Krystallwasser im Exsiccator verlieren. Schmilzt wasserfrei bei 98—99°. Methyläther ist flüssig.

Methylendioxyphenylamidoessigsäure (179), $C_6H_3\!<\!{O \atop O}\!>\!CH_2CH\,NH_2CO_2H$, aus dem entsprechenden Nitril dargestellt, bildet bei 210° schmelzende Nadeln.

Diacethomoprotocatechusäure, $C_6H_3(OCOCH_3)_2CO_2H$. Mikroskopische, bei 89—90° schmelzende Krystalle.

Kreosolcarbonsäure (180), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{OCH_3}\underset{5}{CH_3}$, durch Behandlung von Kreosol mit Natrium und Kohlensäure dargestellt, bildet bei 180 bis 182° schmelzende Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Ligroïn und Benzol fast unlöslich. Sublimirt vorsichtig erhitzt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die Lösung tiefblau. Salze sind krystallinisch.

Methyläther. Trimetrische, bei 92° schmelzende Nadeln.

Aethyläther. Bei 72° schmelzende Nadeln oder Prismen.

Orsellinsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{OH} + H_2O$ Die Säure entsteht beim Kochen von Lecanorsäure (191) mit Kalkwasser und von Erythrin (191) mit wenig Natronlauge oder Barytwasser.

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4.$$

$$(C_6H_2(OH)_2CH_3CO)_2O_2C_4H_6(OH)_2 + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_4H_6(OH)_4.$$

Zur Darstellung (195) wird Erythrin so lange auf dem Wasserbade mit Barytwasser gekocht, bis Salzsäure keinen gallertartigen Niederschlag mehr fällt, und dann mit Salzsäure ausgefällt.

Krystallisirt aus Essigsäure in Nadeln; aus verdünntem Alkohol wird sie in krystallinischen Massen ausgeschieden. Schmilzt bei 176° unter Zersetzung in Kohlensäure und Orcin (194). Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser. In Alkohol sehr leicht löslich. Löst sich bei 20° in 4·5 Thln. Aether. Eisenchlorid färbt die Lösung purpurviolett. Durch Phosphoroxychlorid (196) wird die Verbindung, $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$, eine amorphe, indigblaue Masse gebildet. Brom erzeugt Kohlensäure und Tribromorcin. Salze sind sehr unbeständig. Die Aether entstehen beim Kochen von Erythrin mit den betreffenden Alkoholen.

Methyläther (191), $C_8H_7O_4\cdot CH_3$. Flache Spiesse.

Aethyläther (191, 194), $C_8H_7O_4\cdot C_2H_5$. Dünne, bei 132° schmelzende Blättchen.

Isoamyläther (192, 195). $C_8H_7O_4\cdot C_5H_{11}$. Bei 76° schmelzende Prismen.

Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Orsellinsäure oder deren Aether.

Dichlororsellinsäureäthyläther (194), $C_6Cl_2CH_3(OH)_2CO_2C_2H_5$. Seideglänzende, bei 162° schmelzende Prismen.

Dibromorsellinsäure (195), $C_6Br_2CH_3(OH)_2CO_2H$. Kleine Prismen, welche vor dem Schmelzen zersetzt werden.

Methyläther (192). Flache Nadeln.

Aethyläther (194). Bei 144° schmelzende Prismen.

Isoamyläther (195). Bei 73·8° schmelzende Prismen.

Dijodorsellinsäuremethyläther (193), $C_6J_2CH_3(OH)_2CO_2CH_3$. Nadeln, welche sich beim Schmelzen zersetzen. Aethyläther ist dem vorigen durchaus ähnlich.

Zweifach orsellinsaurer Erythrit, Erythrin, $(CH_3C_6H_2(OH)_2CO)_2O_2C_4H_6(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Derselbe findet sich in verschiedenen Rocellaarten, besonders in *R. Fuciformis* (194) und *R. Montagnei* (191) und kann daraus durch Maceriren mit verdünnter, kalter Kalkmilch (193) und baldiges Fällen der Lösung mit Salzsäure gewonnen werden. Krystallisirt in kugligen Massen, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 137° schmelzen. Sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Löst sich bei 20° in 328 Thln. Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid braunroth. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt er in Pykroerythrin und Orsellinsäure resp. deren Aether. In Kalkmilch ist es unzersetzt löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Stehen. Beim Kochen mit überschüssigem Kalk (197) tritt Zersetzung in Kohlensäure, Orcin und Erythrit ein. Salze sind amorph.

Tribromerythrin, $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kuglige Krystallaggregate, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 139° schmelzen.

Einfach orsellinsaurer Erythrit, Pikroerythrin (191, 195), $CH_3C_6H_2(OH)_2COOC_4H_6(OH)_3 + 3H_2O$. Seideglänzende Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 158° schmelzen. Schmeckt sehr bitter. Eisenchlorid färbt purpurviolett.

Dibrompikroerythrin (194). Blassgelber Firniss.

β-Erythrin (197, 198), $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$, kommt in einer verkümmerten Art von *Rocella fuciformis* vor. Undeutlich krystallinische Masse, welche bei 115—116° schmilzt.

Lecanorsäure, Diorsellinsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, findet sich in Flechten (191, 199), z. B. in Lecanora- und Variolaria Arten.

Zu ihrer Gewinnung (195) wird am besten *Rocella tinctoria* mit Aether extrahirt, der Rückstand mit dünner Kalkmilch digerirt, das Filtrat mit Säure gefällt, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt..

Kleine, bei 153° (corr.) schmelzende, in kaltem Wasser kaum lösliche Nadeln. Löst sich in 2500 Thln. siedendem Wasser, in 15 Thln. siedendem 80proc. Alkohol und in 24 Thln. Aether von 20°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurn gefärbt. Reducirt in der Hitze Silberlösung. Beim Kochen mit Wasser und Alkohol entsteht Orsellinsäure resp. deren Aether. Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung entstehen Bromsubstitutionsprodukte.

Dibromlecanorsäure (195), $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. Kleine, bei 179° (corr.) schmelzende Prismen.

Tetrabromlecanorsäure (195), $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. Blassgelbe, bei 157° schmelzende Prismen.

Parorsellinsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3} + H_2O$. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von Orcin mit Ammoniumcarbonat (200) auf 130°, oder durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (155) und Wasser, so wie beim Erhitzen von Orcinkalium (201) in Kohlensäure auf 230—260°. Feine Nadeln, welche unter Zersetzung schmelzen. Schmelzpunkt wird zu 151° und 171° angegeben. Leicht in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt und schon beim Kochen zersetzt,

Salze krystallisiren gut. Bariumsalze, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$. Vierseitige Tafeln $(C_8H_5O_4)_2Ba_2 + 8H_2O$, wird durch Fällen der vorigen mit Barytwasser in der Kälte als Krystallpulver ausgeschieden.

Kresorcincarbonsäure (202), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{5}{CH_3}? + H_2O$. Durch Kochen von 1 Thl. Kresorcin mit 4 Thln. Natriumcarbonat und 5—10 Thln. Wasser dargestellt, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, welche bei 105° Wasser verlieren und bei 208° unter Zersetzung schmelzen. Leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt blauviolett.

Kresorsellinsäure (203), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH}$, entsteht beim Schmelzen von Disulfo-o-Toluylsäure mit Kali und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, bei 245° unter Bräunung schmelzenden Nadeln. Bei 0° in 116 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt und reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Sehr beständige Säure, welche selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° keine Kohlensäure abspaltet.

Homooxysalicylsäure (204), $C_6H_2CH_3(OH)_2CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. Dieselbe wird durch 36stündiges Erhitzen von 40 Grm. Hydrotoluchinon, 130 Grm. Kalium-

carbonat, 110 Cbcm. Wasser und 40 Cbcm. einer concentrirten Kaliumsulfitlösung auf 160° dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Blättchen, welche bei 206—210° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Leicht in warmem Alkohol und Aether löslich. Bei 8·2° in 1366 Thln. Wasser löslich. Die Lösung wird durch wenig Eisenchlorid lasurblau, durch viel grün gefärbt. Sie reducirt Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche beim Erhitzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° entsteht ein in karmoisinrothen Nadeln krystallisirendes Condensationsprodukt, $C_{16}H_{12}O_6$. Salze krystallisiren gut.

Aethyläther. Bei 97—98° schmelzende Nadeln.

Säuren, $C_9H_{10}O_4$.

Hydrokaffeesäure, $C_6H_3\underset{1}{C}H_2CH_2CO_2H\underset{3}{O}H\underset{4}{O}H$, Bd. 3, pag. 61.

Hydroumbellsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}H_2CH_2CO_2H\underset{2}{O}H\underset{4}{O}H$. Bd. 3, pag. 59.

Xylorcincarbonsäure, $C_6CO_2HOHCH_3HCH_3OH$. Durch Erhitzen von β-Orcin mit 4 Thln. Natriumbicarbonat und 5 Thln. Wasser auf 130° dargestellt, bildet dünne Säulen, welche bei 196° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Säuren, $C_{10}H_{12}O_4$.

Methylhydrocaffeesäure, $C_6H_3CH_2\underset{1}{C}H{<}^{CH_3}_{CO_2H}\underset{3}{O}H\underset{4}{O}H$, Bd. 3, pag. 67.

β-Methylhydroumbellsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}H(CH_3)CH_2CO_2H\underset{2}{O}H\underset{4}{O}H$. Der Methyläther eines Dibromanhydrids (161), $CH_3O\cdot C_6H_3{<}^{CBrCH_3-CHBr}_{O\text{———}CO}$ (CHBr und CO verbunden), entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Methylumbelliferonmethyläther. Bei 233 bis 235° schmelzende Nadeln. Wird β-Methylumbelliferon mit überschüssigem Brom versetzt, so entsteht das Anhydrid einer Tribrom-β-Methylhydroumbellsäure (205) $OHC_6H_2Br{<}^{CBrCH_3-CHBr}_{O\text{———}CO}$. Glänzende Blättchen, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Nach anderen Angaben (206) bei 240°.

Dioxydurylsäure (207), $C_6CO_2HCH_3OHCH_3CH_3OH$. Durch Erhitzen der entsprechenden Chinonsäure mit schwefliger Säure im Rohr dargestellt, krystallisirt in kuglig gruppirten Nädelchen, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, Chloroform und Benzol löslich.

Aethyläther. Farblose, bei 109° schmelzende, spiessige Krystalle.

Säuren, $C_{11}H_{14}O_4$.

Piperhydronsäure, $C_6H_3(O_2CH_2)CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Bd. 2, pag. 37.

Ungesättigte Dioxymonocarbonsäuren.

Säuren, $C_9H_8O_4$.

o-m-Dioxyzimmtsäure (208), $C_6H_3C_2H_2\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{O}H\underset{3}{O}H$. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Aepfelsäure und Schwefelsäure. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 280—285° unter Zersetzung schmelzen.

o-m-Dioxyzimmtsäure (96), $C_6H_3C_2\underset{1}{H_2}CO_2H\underset{2}{O}H\underset{5}{O}H$. Das Anhydrid m-Oxycumarin entsteht aus Hydrochinon, Aepfelsäure und Schwefelsäure und bildet farblose, bei 248—250° schmelzende Nadeln.

m-Methoxylcumarin siehe Bd. III, pag. 61.

o-Methoxyl-m-Oxyzimmtsäure (209), $C_6H_3C_2H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{5}{OH}$, entsteht o-Methoxydiazozimmtsäure. Gelbe, bei 179—180° schmelzende Kryställchen. Die Dimethyläthersäure, $C_6H_3C_2H_2CO_2HOCH_3OCH_3$, bildet hellgelbe, bei 113° schmelzende Nadeln.

Caffeesäure, $C_6H_3C_2H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH} + \frac{1}{2}H_2O$, Bd. 3, pag. 61.

Umbellsäure, $C_6H_3C_2H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$, Bd. 3, pag. 59.

Säuren, $C_{10}H_{10}O_4$.

β-Methylumbellsäure, $C_6H_3CCH_3 = \underset{1}{CHCO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$, Bd. 3, pag. 67.

α-Homokaffeesäure, $C_6H_3CH = C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{\underset{1}{CO_2H}}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$, Bd. 3, pag. 67.

Eugetinsäure (210), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{OCH_3}\underset{5}{C_3H_5}$, aus Eugenol, Natrium und Kohlensäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Prismen, welche bei 124° schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Methyläthersäure (211), $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5CO_2H$. Der Aether entsteht aus Bromeugenolmethyläther, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam. Die Säure bildet breite, gelbe, bei 180° schmelzende Krystalle.

Homoumbelliferonsäure (96), $C_6H_2C_2H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3}$, das Anhydrid entsteht aus Aepfelsäure, Orcin und concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Aceton in gelblichen, bei 248° schmelzenden Tafeln. Sein Acetat schmilzt bei 126°.

Säuren, $C_{11}H_{12}O_4$.

α-Hydropiperinsäure, $C_6H_3(O_2CH_2)CH_2 - CH = CH - CH_2CO_2H$, Bd. 2, pag. 37.

β-Hydropiperinsäure (212, 213), $C_6H_3(O_2CH_2)CH_2 - CH_2 - CH = CH - CO_2H$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen der α-Säure mit Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 130—131° schmelzenden Nadeln. Durch Einwirkung von Brom entsteht

Bromhydropiperinsäure, $C_6H_2Br(O_2CH_2)C_4H_6CO_2H$. Gestreifte, bei 170—171° schmelzende Blättchen.

α-β-Dimethylumbellsäure (214), $C_6H_3C(CH_3) = C(CH_3)\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$. Das Anhydrid entsteht aus Resorcin, Methylacetessigester und Schwefelsäure. Bei 256° schmelzende Nadeln.

Dimethylumbellsäure (215), $C_6H_2C(CH_3) = \underset{1}{CHCO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{6}{CH_3}$. Das Anhydrid entsteht aus Orcin, Acetessigester und Schwefelsäure. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 248—250° schmelzen.

Dioxyphenylangelikasäure (216), $C_6H_3CH = C(C_2H_5)\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Der Methylenäther entsteht aus Piperonal, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat. Lange, bei 120—160° schmelzende Nadeln.

Einbasisch-vieratomige Säuren.

Säuren, $C_7H_6O_5$.

Pyrogallolcarbonsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH} + H_2O$. Dieselbe entsteht beim Kochen von Pyrogallol mit Kalium- oder Natriumbicarbonat (218) und neben Gallocarbonsäure beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat (217) auf 130°.

Zur Darstellung wird das Produkt aus Pyrogallol und Ammoniumcarbonat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether extrahirt, und die ätherische Lösung mit Bariumcarbonat und Wasser geschüttelt, wobei unzersetztes Pyrogallol in der ätherischen Lösung bleibt. Die Bariumsalze werden durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin das pyrogallolcarbonsaure Salz am wenigsten löslich ist, getrennt. Die heisse Lösung des Bariumsalzes wird mit Bleiacetat bis zum Entstehen eines deutlichen Niederschlages versetzt, rasch filtrirt und mit Salzsäure übersätttgt.

Krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 110° wasserfrei werden. Sublimirt im Kohlensäurestrom unzersetzt, im Wasserstoffstrom tritt bei 195—200° allmählich Entwicklung von Kohlensäure und Schmelzung ein. Leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich. Bei 12·5° in 767 Thln. Wasser löslich. Verbrennungswärme (229) = 633·7 Cal. Bildungswärme (229) = 230·9 Cal. Die Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid violett, durch concentrirtes grüngrau gefärbt. Reducirt Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Wird beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° nicht verändert.

Salze und Aether.

Calciumsalz, $(C_7H_5O_5)_2Ca + 4H_2O$ und Bariumsalz, $(C_7H_5O_5)_2Ba + 5H_2O$, sind in Wasser schwer löslich. Die Aether entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen der Säure. Aethersäuren werden durch Einwirkung von Halogenalkylen und Kali auf die Aether dargestellt.

Methyläther (221), $C_6H_2 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ (OH)_3 \end{cases} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 151—152° schmelzen.

Aethyläther (219), $C_6H_2 \begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ (OH)_3 \end{cases} + H_2O$. Bei 86° schmelzende Krystalle. Verliert bei 100° Wasser und schmilzt dann bei 102°.

Trimethylpyrogallolcarbonsäure (221), $C_6H_2 \begin{cases} CO_2H \\ (OCH_3)_3 \end{cases}$. Glänzende, bei 98° schmelzende Kryställchen.

Methyläther, $C_6H_2 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ (OCH_3)_3 \end{cases}$. Bei 281° siedendes Oel.

Triäthylpyrogallolcarbonsäure (220), $C_6H_2 \begin{cases} CO_2H \\ (OC_2H_5)_3 \end{cases}$, entsteht durch Oxydation von Triäthyldaphnetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3C_2H_2CO_2H$, mit Kaliumpermanganat. Lange, seideglänzende, bei 100·5° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (219), $C_6H_2 \begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ (OC_2H_5)_3 \end{cases}$. Leicht flüchtiges Oel.

Phloroglucincarbonsäure (219, 222), $C_6H_2CO_2\underset{1}{H}O\underset{2}{H}O\underset{4}{H}O\underset{6}{H} + H_2O$. Dieselbe entsteht bei einige Minuten anhaltendem Kochen von Phloroglucin mit einer mässig concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat. Die Säure wird nach dem Uebersättigen durch Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Sie gleicht der später beschriebenen Gallussäure. Ist leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, wenig in kaltem Wasser, nicht in Benzol löslich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure und Phloroglucin. Eisenchlorid giebt eine intensiv blaue, bald schmutzig grün werdende Färbung. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure entsteht neben Kohlensäure Phloroglucindiäthyläther.

Gallussäure, $C_6H_2CO_2\underset{1}{H}O\underset{3}{H}O\underset{4}{H}O\underset{5}{H} + H_2O$. Die Säure findet sich in vielen Pflanzen, z. B. im Sumach (223), im Dividivi (223), im chinesischen Thee (224) etc. Sie entsteht beim Schmelzen von Dijod-p-oxybenzoesäure (226), Brom-m-Dioxybenzoesäure (152), Bromprotocatechusäure und Bromveratrumsäure (225) mit Kali. Sie bildet sich ferner beim Kochen von Tannin mit verdünnter

Schwefelsäure, beim Schimmeln der wässerigen Lösung desselben und beim Erhitzen von Kino (227) mit concentrirter Salzsäure auf 120°.

Zur Darstellung werden gestossene Galläpfel mehrere Tage mit Wasser macerirt und decantirt. Die wässerigen Auszüge lässt man schimmeln, welches durch eventuellen Zusatz von Bierhefe (228) beschleunigt werden kann und krystallisirt.

Krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 120° wasserfrei werden und bei 222—240° unter Zersetzung schmelzen. Spec. Gew. = 1·694° bei 4°. Bei 12° löslich in 130 Thln. (217), bei 100° in 3 Thln. Wasser. Bei 15° lösen (232) 100 Thle. absoluter Alkohol 27·95 Thle.; 100 Thle. Aether 2·5 Thle. Gallussäure. Verbrennungswärme (229) = 634·1 Cal. Bildungswärme (229) = 230·9 Cal. Lösungswärme in Wasser = — 7·15 Cal. Neutralisationswärme (230) durch $NaOH$ = 13·12 + 7·25 + 6·04 + 2·65 + 1·01 Cal., total = 30·07 Cal. Ausdehnung der alkalischen und wässerigen Lösung ist durch FOLGHERAITER (231) bestimmt. Sie verhält sich Wasser gegenüber wie ein Colloïd (233), indem sie den Gefrierpunkt nur sehr wenig erniedrigt, Essigsäure gegenüber ist sie normal.

Die Gallussäure zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Pyrogallol. Sie wird sehr leicht oxydirt, in alkalischer Lösung absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Galloflavin (234), $C_{13}H_6O_9$ (?), welches grünlich gelbe Blättchen bildet. Sie reducirt Lösungen von Metallen und FEHLING'sche Lösung. Reducirt Eisenoxydsalze unter Bildung eines schwarzblauen Niederschlags. Die Lösung von Eisenoxydul wird nicht verändert, färbt sich jedoch bei Zutritt von Luft blau. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure, Kaliumpermanganat in der Kälte Hydrorufigallussäure, $C_{14}H_{10}O_8$. Beim Schmelzen (235, 236) mit einem grossen Ueberschuss von Natronhydrat entstehen Pyrogallol und Phloroglucin. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Verlust von 2 Mol. Wasser Hexaoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_8$. Phosphoroxychlorid bildet Tannin. Durch freies Chlor wird die Säure zerstört, während Brom unter Bildung von Substitutionsprodukten oder bei grossem Ueberschuss von Tribrompyrogallol einwirkt. Chlorsaures Kalium und Salzsäure erzeugen Isotrichlorglycerinsäure, $C_3H_3Cl_3O_4$. Die Gallussäure addirt leicht Kohlensäure. Mit Formaldehyd verbindet sie sich zu zwei krystallinischen Verbindungen, $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$.

Die Gallussäure giebt mit Kalk- und Barytwasser schmutzig gelbe Niederschläge. Eine wässerige Lösung wird durch Cyankalium (237) roth gefärbt; die Farbe verschwindet beim Stehen und wird beim Schütteln wieder hervorgerufen. Von den Gerbstoffen unterscheidet sich die Gallussäure durch ihre Nichtfällbarkeit durch Leimlösung.

Salze (238). Ammoniumsalz, $C_7H_5O_5NH_4 + H_2O$, durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Gallussäure dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Kaliumsalz, $C_7H_5O_5K \cdot C_7H_6O_5 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Bariumsalz (241), $(C_7H_5O_5)_2Ba + 3H_2O$. Kleine, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Giebt mit Barytwasser, $C_7H_2O_5Ba_2 + 5H_2O$. Aluminiumsalz (239), $(C_7H_2O_5)_3Al_4 + 4H_2O$ (?). Bleisalz (240), $C_7H_4O_5 \cdot Pb + \frac{1}{2}H_2O$. Durch Fällen von Gallussäure mit Bleizucker dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Gallussaurer Harnstoff (242), $C_7H_6O_5 \cdot CH_4N_2O$. Monokline Säulen.

Aether entstehen wie diejenigen der Pyrogallocarbonsäure.

Gallussäuremethyläther (221), $C_6H_2(OH)_3CO_2CH_3$. Farblose, rhombische Krystalle, welche bei 192° unter Gasentwicklung schmelzen.

Trimethylgallussäure (221), $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2H$. Bei 167° schmelzende Nadeln.

Methyläther (221), $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2CH_3$. Bei 81° schmelzende Krystalle. Siedet bei 274—275°.

Gallussäureäthyläther (243, 244, 245), $C_6H_2(OH)_3CO_2C_2H_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schief rhombische Prismen, welche bei 90° schmelzen und bei 100° wasserfrei werden. Schmelzpunkt des wasserfreien Aethers wird zu 141°, 150° und 158° angegeben. Giebt ein krystallinisches Natriumsalz, $C_7H_4NaO_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_7H_5O_5C_2H_5$.

Triäthylgallussäure (219), $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$. Bei 112° schmelzende Krystalle.

Aethyläther (219), $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2C_2H_5$. Glänzende, bei 51° schmelzende Nadeln.

Gallussäureisoamyläther (244), $C_6H_2(OH)_3CO_2C_5H_{11}$. Feine, bei 139° schmelzende Nadeln.

Triacetylgallussäure, $C_6H_2(OCOCH_3)_3CO_2H$. Durch Kochen von Gallussäure (245) mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, gegen 170° schmelzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag. Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf wasserhaltige Gallussäure entsteht eine bei 165—166° schmelzende Triacetylgallussäure (246), deren Lösung durch Bleizucker nicht gefällt wird.

Aethyläther (245), $C_6H_2(OCOCH_3)_3CO_2C_2H_5$. Dickes, langsam krystallisirendes Oel.

Gallamid (247, 248, 249), $C_6H_2(OH)_3CONH_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dasselbe entsteht beim Verdampfen einer mit Ammoniak und Ammoniumsulfit versetzten Tanninlösung. Grosse, in Wasser schwer lösliche Blätter, welche bei 100° wasserfrei werden und dann bei 143—145° schmelzen. Triacetat, $C_6H_2(OCOCH_3)_3CONH_2$, bildet gegen 150° schmelzende Warzen.

Bromgallussäure (241), $C_6HBr(OH)_3CO_2H$. Monokline, oberhalb 200° schmelzende Krystalle. Eisenchlorid färbt die Lösung tiefviolett.

Dibromgallussäure (227, 250), $C_6Br_2(OH)_3CO_2H + H_2O$. Lange Nadeln, welche bei 120° wasserfrei werden und gegen 150° schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung schwarzblau. Das Tetracetat (251), $C_6Br_2(OCOCH_3)_3CO_2COCH_3 + 2H_2O$, bildet bei 91° schmelzende Nadeln.

Digallussäure, Tannin, $(OH)_3C_6H_2CO_2 \cdot C_6H_2(OH)_2CO_2H$. Siehe Bd. 4, pag. 347.

Oxyhydrochinoncarbonsäure (255), die Trimethyl- oder Triäthyläthersäuren entstehen durch Oxydation der entsprechenden Aesculetinsäureverbindungen mit Kaliumpermanganat.

$C_6H_2(OCH_3)_3CO_2H$. Schmilzt bei 108—109°.

$C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$. Feine, bei 134° schmelzende Nadeln. Giebt beim Glühen mit Kalk Oxyhydrochinontriäthyläther.

Asaronsäure (252, 253), $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2H = C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}\underset{5}{OCH_3}$ (?). Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Asaron, $C_6H_2(OCH_3)_3C_3H_5$, mit Kaliumpermanganat, neben dem entsprechenden Aldehyd. Bei 143° schmelzende Krystalle. Siedet bei 300°. Löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Ligroïn. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Kohlensäure und der Trimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_3$, welcher bei 245—247° siedet.

Daphnetinsäure, $C_6H_2\underset{1}{C_2H_2CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Abkömmlinge derselben. Bd. 3, pag. 64.

Aesculetinsäure, $C_6H_2(OH)_3C_2H_2CO_2H$. Abkömmlinge derselben, Bd. 3, pag. 63.

Dioxy-β-Methylcumarsäure, $C_6H_2(OH)_3C(CH_3) = CH - CO_2H$.

1. $C_6H_2C_2H(CH_3)\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{O}H\underset{3}{O}H\underset{4}{O}H$ (214, 215). Das Anhydrid entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pyrogallol und Acetessigester. Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche bei 235° schmelzen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Das Diacetat, $C_{10}H_6O_4(COCH_3)_2$, bildet grosse, bei 176° schmelzende Krystalle.

2. $C_6H_2C_2H(CH_3)\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{O}H\underset{4}{O}H\underset{6}{O}H$, das Anhydrid (256), dem vorigen analog aus Phloroglucin dargestellt, bildet bei 282—284° schmelzende Nadeln. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Einbasisch-fünfatomige Säure.

Tetraoxybenzoesäure, $C_6H(OH)_4CO_2H$. Ein Derivat der unbekannten Säure ist die Apiolsäure (257, 259), $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OCH_3}\overbrace{\underset{3}{O}\;\;\underset{4}{O}}^{CH_2}\underset{5}{OCH_3}$ oder $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OCH_3}\underset{3}{OCH_3}\overbrace{\underset{4}{O}\;\;\underset{5}{O}}^{CH_2}$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation von Apiol resp. Isoapiol, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5$ oder von Apiolaldehyd, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2COH$, mit Kaliumpermanganat. Schneeweisse, bei 175° schmelzende Nädelchen. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr bei 180° Apiol (258), $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Dinitroapion (260), $C_6(NO_2)_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2$.

Calciumsalz bildet Prismen.

Methyläther, $C_{10}H_9O_6(CH_3)$. Schmilzt bei 71—72°.

Apionakrylsäure (260), $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2CH = CH - CO_2H$, aus Apionaldehyd und Acetanhydrid mittelst Natriumacetat dargestellt, krystallisirt in kleinen, gelben, bei 196° schmelzenden Nädelchen. Das Natriumsalz giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Apioncrotonsäure (260), $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2CH = C(CH_3)CO_2H$, analog der vorigen aus Propionsäureanhydrid dargestellt, bildet gelbe, bei 209° schmelzende Nadeln. Giebt theils krystallinische Salze.

Zweibasische Phenolsäuren. Zweibasisch-dreiatomige Säuren.

Säuren, $C_8H_6O_5$, m-Oxyphtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{C}O_2H\underset{3}{O}H$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechende Amidophtalsäure (265, 266), durch Schmelzen von o-Sulfophtalsäure (263) und o-Methoxyphtalsäure (262) mit Kali, und durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Juglon (266). Krystallisirt aus Wasser in kurzen Prismen, welche bei langsamem Erhitzen unter Anhydridbildung schmelzen. Sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Ligroïn löslich. Bei 17° in 5 Thln. Wasser löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung intensiv kirschroth. Silbersalz, $C_8H_4O_5Ag_2$, ist in Wasser schwer löslich.

Anhydrid (262), $C_6H_3OH\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O$. Schmilzt bei 145—148°.

Methoxyphtalsäure (262), $C_6H_3OCH_3(CO_2H)_2$. Durch Oxydation von der entsprechenden Methoxytoluylsäure, $C_6H_3OCH_3CH_3CO_2H$, mit Kaliumpermanganat dargestellt krystallisirt in Prismen. Schmilzt bei 160° unter partieller Anhydridbildung.

Anhydrid, $C_6H_3OCH_3(CO)_2O$. Strahlig krystallinische, bei 87° schmelzende Masse.

Dinitro-o-oxyphtalsäure, Juglonsäure (264, 265), $C_6H(NO_2)_2OH(CO_2H)_2$, entsteht durch Nitriren von o-Oxyphtalsäure und durch Kochen von Juglon mit Salpetersäure. Krystallisirt aus Ligroïn. Bildet krystallinische Salze.

p-Oxyphtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{C}O_2H\underset{4}{O}H$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechende Amidophtalsäure (267, 272), beim Schmelzen von Sulfaminphtalsäure (268), $C_6H_3SO_2NH_2(CO_2H)_2$, mit Kali und beim Erhitzen von sulfophtalsaurem Natrium (269, 270) mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Natron auf 175°. Krystallisirt aus Wasser in kurzen, zu grossen Rosetten angeordneten Spiessen, welche bei 181° unter Anhydridbildung schmelzen. In Alkohol und Aceton sehr leicht, ziemlich leicht in Aether löslich, in Kohlenwasserstoffen fast unlöslich. Löst sich bei 10° in 32·4 Thln. Wasser (267). Die Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° entsteht Oxyfluoresceïn, in Kali mit dunkelgelbrother Farbe löslich. Die Lösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. Die Säure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in Kohlensäure und m-Oxybenzoësäure (270)

Anhydrid (267), $C_6H_3OH(CO)_2O$. Bei 165—166° schmelzende Nadeln.

Dimethyläther (270), $C_6H_3OH(CO_2CH_3)_2$. Bei 102° schmelzende Tafeln.

Methyloxyphtalsäure (271), $C_6H_3OCH_3(CO_2H)_2$. Durch Oxydation von p-Methoxy-o-toluylsäure dargestellt, bildet bei 138—144° unter Anhydridbildung schmelzende Nadeln.

Anhydrid, $C_6H_3OCH_3(CO)_2O$. Lange, bei 93° schmelzende Nadeln.

o-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{3}{C}O_2H\underset{2}{O}H + H_2O$. Dieselbe entsteht beim Schmelzen von der entsprechenden Aldehydosalicylsäure (273), $C_6H_3\underset{1}{C}HO\underset{3}{C}O_2H\underset{2}{O}H$, und Sulfaminisophtalsäure (274) mit Kali, bei der Oxydation von α-Naphtolacetat (272) mit Chromsäure und Essigsäure und, neben p-Oxyisophtalsäure, bei der Behandlung von Phenol (275) mit Kali und Methantetrachlorid. Der Aethyläther (272) entsteht beim Behandeln von Amidoisophtalsäureäther mit salpetriger Säure. Feine Nadeln, welche bei 243° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in Chloroform schwerer löslich. Bei 24° in 35—40 Thln., bei 100° in 700 Thln. Wasser löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung kirschroth. Zerfällt beim Erhitzen grösstentheils in Kohlensäure und Salicylsäure. Das Bariumsalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Methyl-o-oxyisophtalsäure (271), $C_6H_3OCH_3(CO_2H)_2$. Prismen, welche bei 216 bis 218° unter Bräunung und Sublimation schmelzen.

m-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{3}{C}O_2H\underset{5}{O}H + 2H_2O$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechende Amidosäure (278) und durch Schmelzen von Sulfoisophtalsäure (276) oder Rufigallussäure (279) mit Kali. Feine Nadeln (276, 277), welche bei 284—285° resp. 288° (corr.) schmelzen. In Alkohol und Aether löslich. Bei 5° in 3580 Thln., bei 99° in 54 Thln. Wasser löslich. Eisenchlorid giebt eine gelbbraune Färbung. Die Salze sind in Wasser meist schwer löslich.

Dimethyläther (276), $C_6H_3OH(CO_2CH_3)_2$. Bei 160° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (276), $C_6H_3OH(CO_2C_2H_5)_2$. Bei 103° schmelzende, monokline Prismen.

p-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{3}{C}O_2H\underset{4}{O}H$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation (273) von Aldehydosalicylsäure, $C_6H_3\underset{1}{C}HO\underset{3}{C}O_2H\underset{4}{O}H$ oder Aldehydo-p-oxybenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{C}O_2H\underset{3}{C}HO\underset{4}{O}H$, beim Schmelzen von Sulfaminisophtalsäure (282), von m-Xylenol (283), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{C}H_3\underset{4}{O}H$, von m-Xylolsulfonsäure (284), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{C}H_3\underset{4}{S}O_3H$, und von Benzoësäure mit Kali. Neben Oxytrimesinsäure entsteht sie beim Erhitzen (280, 281) von 1 Mol. Phenolkalium und 2 Mol.

Phenolnatrium im Kohlensäurestrom bei 300—320°, ebenso durch starkes Erhitzen von p-oxybenzoesauren Alkalien (281) im Kohlensäurestrom. Die Bildung (275) aus Phenol, Tetrachlormethan und Kali wurde bei der o-Oxyisophtalsäure erwähnt. Krystallisirt aus Wasser in langen, bei 305—306° schmelzenden Nadeln. Bei 10° in 5000 Thln., bei 24° in 3000 Thln., bei 100° in 145—160 Thln. Wasser löslich (273, 281). In Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform nicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Bei der trockenen Destillation entstehen Kohlensäure und Phenol. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird sie in Kohlensäure und Tribromphenol übergeführt. Sie bildet drei Reihen von Salzen. Das Dinatriumsalz (281) zerfällt beim Erhitzen auf 250° in das Trinatriumsalz, Phenol und Kohlensäure.

Dimethyläther (283), $C_6H_3OH(CO_2CH_3)_2$. Flache, bei 96° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther, $C_6H_3OH(CO_2C_2H_5)_2$. Bei 52° schmelzende Nadeln.

Amid (283), $C_6H_3OH(CONH_2)_2$. Mikroscopische, bei 250° schmelzende Blättchen.

p-Methoxyisophtalsäure (271), $C_6H_3OCH_3(CO_2H)_2$. Kleine, bei 261° schmelzende Nadeln.

Oxyterephtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{CO_2H}\underset{5}{OH}$. Dieselbe entsteht aus Amidoterephtalsäure (285) mittelst salpetriger Säure, durch Schmelzen von Bromterephtalsäure (286), von m-Oxy-p-toluylsäure (287), von p-Xylenol (284), Thymol (284) und Rufigallussäure (279) mit Kali. Pulver, welches zum Theil ohne zu schmelzen unzersetzt sublimirt. In kochendem Wasser schwer, leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violettroth. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht m-Oxybenzoesäure, beim Schmelzen mit Natron neben jener wesentlich Salicylsäure. Wird durch Natriumamalgam in Tetrahydrooxyterephtalsäure (341) übergeführt.

Bariumsalz, $C_8H_4O_5Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen.

Dimethyläther, $C_6H_3OH(CO_2CH_3)_2$. Bei 94° schmelzende Nadeln. Sein Acetat schmilzt bei 76°.

Methyloxyterephtalsäure (271, 288), $C_6H_3OCH_3(CO_2H)_2$. Kleine, bei 277—279° schmelzende Prismen. Trimethyläther (341), $C_6H_3OCH_3(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 65°. Nadeln.

Aethyloxyterephtalsäure (288), $C_6H_3OC_2H_5(CO_2H)_2$. Schmilzt bei 253°.

Dinitrooxyterephtalsäure (285), $C_6H(NO_2)_2OH(CO_2H)_2$. Grosse, gelbe, bei 178° schmelzende Krystalle.

Säuren, $C_9H_8O_5$.

Oxyuvitinsäuren, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{3}{CO_2H}\underset{5}{CH_3}$ und $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CO_2H}\underset{4}{OH}\underset{5}{CH_3}$. Bd. 7, pag. 214.

Oxyuvitinsäure (352), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{OH}$. Der Diäthyläther entsteht durch Einwirkung von Chloroform, Chloral, Tetrachlormethan und Trichloressigäther auf Natriumacetessigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Er liefert beim Kochen mit Natronlauge die Säure. Farblose, dünne Nadeln, welche gegen 290° unter Zersetzung weich werden. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung röthlich violett. Beim Glühen mit Kalk entsteht m-Kresol. Beim Erhitzen mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid auf 180—200° entstehen Chloride und eine in Nadeln krystallisirende Anhydrooxyuvitinsäure.

Dimethyläther, $C_9H_6O_5(CH_3)_2$. Bei 180° schmelzende, gelbliche Tafeln.

Oxymethylisophtalsäure (318), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CO_2H}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$, entsteht beim Erhitzen der entsprechenden Sulfoxylidinsäure mit concentrirter Salzsäure auf 220°.

Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, welche unter Zersetzung wenig oberhalb 270° schmelzen.

Oxymethylterephtalsäure (319), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CO_2H}\underset{5}{OH}$. Durch Schmelzen der entsprechenden Sulfaminxylidinsäure mit Kali dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in mikroscopischen Prismen, welche rasch erhitzt unter Zersetzung gegen 285—290° schmelzen. Schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt intensiv dunkelroth. Beim Glühen mit Kalk entsteht p-Kresol.

Dibromoxymethylphtalsäure (353), $C_6CO_2HCO_2HBrOHBrCH_3$. Das Anhydrid, $C_9H_4Br_2O_4$, entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von α-Oxybromcarmin $C_{10}H_6Br_2O_5$, oder von β-Bromcarmin, $C_{11}H_5Br_3O_4$, mit Kaliumpermanganat. Bei 195° schmelzende Krystalle. Beim Kochen mit Jodmethyl, Kali und Methylalkohol entsteht der Dimethyläther der

Dibrommethoxymethylphtalsäure, $C_6Br_2OCH_3CH_3(CO_2H)_2 + H_2O$. Feine Nadeln, welche bei 100° unter Abgabe von Wasser und Bildung eines Anhydrids schmelzen.

Dimethyläther, $C_6Br_2OCH_3CH_3(CO_2CH_3)_2$. Bei 70° schmelzende Krystalle.

Anhydrid, $C_6Br_2OCH_3CH_3(CO)_2O$. Bei 144° schmelzende Krystalle.

o-Oxyphenyldimethylbernsteinsäure (340),

$$C_6H_4\begin{cases}OH & \\ CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle CO_2H}{|}}{CH} - CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}\end{cases}$$

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarinpropionsäure dargestellt, bildet bei 145—150° unter Entstehung eines Anhydrids schmelzende Krystalle. Salze sind nicht krystallinisch.

Zweibasisch-vieratomige Säuren.

Säuren, $C_8H_6O_6$.

m-p Dioxyphtalsäure, Norhemipinsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$, ist nur in Form von Aethersäuren bekannt.

Methylnorhemipinsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OCH_3} + 2H_2O$, entsteht neben ihrem Anhydrid beim Erhitzen von Hemipinsäure (322, 323), mit concentrirtem Jodwasserstoff. Warzen, welche bei 150—155° unter Zersetzung schmelzen. Schmilzt wasserfrei (324) bei 223—225°. Sehr unbeständig. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger löslich. Eisenchlorid färbt blau. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, FEHLIN'sche Lösung beim Erwärmen reducirt. Bei der Destillation entsteht Kohlensäure und Isovanillinsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OCH_3}$.

Anhydrid (322), $C_9H_6O_5 + 2H_2O$. Prismen oder Tafeln, welche bei 148° schmelzen.

Nitromethylnorhemipinsäure (325), $C_6HNO_2OCH_3OH(CO_2H)_2$, entsteht beim Kochen von Methylnorhemipinsäure mit Salpetersäure oder von Nitromethylopianoximsäure $C_6HNO_2OCH_3OHCO_2HCH(NOH)$ mit Kali. Seideglänzende, bei 220° schmelzende Nadeln. Salze sind gelb.

Anhydroamidomethylnorhemipinsäure, $C_6HOCH_3OHCO_2H\begin{cases}CO\\ | \\NH\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf eine siedend gesättigte Lösung von Normethylnitroopiansäure, $C_6HNO_2OCH_3OHCHOCO_2H$. Seideglänzende, bei 174—175° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Vereinigt sich mit Phenylhydrazin.

Monacetat, $C_6HOCH_3OCOCH_3CO_2H\begin{cases}CO\\ | \\NH\end{cases}$, schmilzt bei 198°.

Diacetat, $C_6HOCH_3OCOCH_3CO_2H\left<\begin{matrix}CO\\ |\\ NCOCH_3\end{matrix}\right.$, welches leicht ein Acetyl verliert, schmilzt bei 205°.

Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein (326) und Schwefelsäure, mit Salpetersäure (327) oder Kaliumpermanganat, bei der Oxydation des Narceïns und Berberins, bei der Oxydation von Opiansäure (322, 326) mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Opiansäure (323), $C_6H_2(OCH_3)_2\left<\begin{matrix}CHO\\ CO_2H\end{matrix}\right.$, zerfällt beim Schmelzen in Hemipinsäure und Mekonin, $C_6H_2(OCH_3)_2\left<\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}\right>O$. Sie krystallisirt in monoklinen Prismen, welche 2 Mol. Wasser (330) enthalten. Sie beginnt (330) in offener Capillare bei 160—161°, in geschlossener bei 156—158° flüssig zu werden und zeigt bei raschem Erhitzen den höchsten Schmelzpunkt von 182°. Sublimirbar. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol. Die 1 proc. wässerige Lösung (330) wird durch Silberlösung nicht gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine orangegelbe Fällung. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entstehen als Endprodukte Isovanillinsäure und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° entsteht Protocatechusäure; beim Destilliren mit Natronkalk Brenzcatechindimethyläther. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Rufiopin gebildet.

Ammoniumsalz (31), $C_{10}H_9O_6NH_4 + H_2O$. Durch längeres Kochen von Opianoximsäureanhydrid mit Wasser dargestellt, bildet wasserhelle Nadeln. Geht bei 110° in Hemipinimid über.

Hemipinsäuremethyläther (324), α) $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2CH_3}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}$, entsteht durch Oxydation von Opiansäuremethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2CHOCO_2CH_3$, mit Kaliumpermanganat. Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche 1 Mol. Wasser, aus Benzol in triklinen Prismen, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten. Schmilzt mit Wasser bei 96—98°, ohne Wasser bei 121—122°. In kaltem Wasser schwer, ziemlich in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Ligroïn löslich. Die schwach saure, wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag.

β) $C_6H_2\underset{1}{CO_2CH_3}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}$, aus Hemipinsäure, Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, bildet rhombische, bei 137—138° schmelzende Krystalle. Löslichkeit wie bei dem α-Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Hemipinsäureäthyläther (324), $C_6H_2(OCH_3)_2CO_2C_2H_5CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$, analog dem vorigen aus Aethylalkohol dargestellt, krystallisirt in flachen, monoklinen Prismen oder Nadeln, welche bei 141—142° schmelzen.

Hemipinsäureanhydrid (330, 332), $C_6H_2(OCH_3)_2\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>O$. Glänzende, bei 166 bis 167° schmelzende Nadeln.

Hemipinimid (331, 335), $C_6H_2(OCH_3)_2\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>NH$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von hemipinsaurem Ammonium, beim Kochen von 1 Thl. Opiansäure, 9 Thln. 80 proc. Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und beim Schmelzen von Opianoximsäureanhydrid. Lange, sehr feine Nadeln, welche bei 228—230° schmelzen. Löslich in heissem Wasser.

Aethylimid (330, 335), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO)_2NC_2H_5$, aus Hemipinimid-Kalium und Jodäthyl dargestellt, bildet bei 96° schmelzende Nadeln.

Nitrohemipinsäure, $C_6HNO_2(OCH_3)_2(CO_2H)_2 + H_2O$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Opiansäure (332), Nitroopiansäure (335),

Mekonin (336) oder Pseudomekonin. Krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, glasglänzenden Prismen, welche bei 105° ½ Mol. Wasser (332) verlieren, bei 120° wasserfrei werden und dann unter Zersetzung bei 166° schmelzen.

Starke Säure, welche gelbe, in Wasser meist leicht lösliche Salze bildet.

Anhydrid (337), $C_6HNO_2(OCH_3)_2(CO)_2O$. Hellgelbe, bei 145° schmelzende Prismen.

Amidohemipinsäure, $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}\underset{6}{NH_2}$. Nitrohemipinsäure (337) geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in die Säure $C_6H_2NH_2(OCH_3)_2CO_2H$ über, während bei der Behandlung mit Eisenvitriol und Natronlauge Amidohemipinsäure gebildet wird. Entsteht auch beim Kochen von azopiansaurem Barium (332) mit überschüssigem Baryt. Unbeständige Säure, deren gelbe Lösung in Wasser fluorescirt. Reducirt Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

Salze (337) sind krystallinisch.

Bariumsalz (332), $C_{10}H_9NO_6Ba$. Goldglänzende, in Wasser unlösliche Flitter.

Acetamidohemipinsäure (331), $C_6HNHCOCH_3(OCH_3)_2(CO_2H)_2$. Durch kurzes Erwärmen von Anhydroacetamidohemipinsäure mit Alkali dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 150° gelb werden und bei 160—170° unter Zersetzung schmelzen.

Anhydroamidohemipinsäure, Azopiansäure (332),

$C_6H(OCH_3)_2CO_2H\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ NH\end{array}\right.$, entsteht beim Versetzen einer siedenden Lösung von Nitroopiansäure mit salzsaurem Zinnchlorür. Krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, bei 200° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Methyläther (337), schmilzt bei 127°, Aethyläther bei 98°.

Acetat (338), $C_6H(OCH_3)_2CO_2H\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ NCOCH_3\end{array}\right.$. Gelbe, stark lichtbrechende, bei 164 bis 165° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Propionat (338), schmilzt bei 139°.

Metahemipinsäure (329, 330), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OCH_3}\underset{5}{OCH_3} + 2H_2O$. Dieselbe entsteht bei der Oxydation von Papaverin mit Kaliumpermanganat. Rhombische Krystalle, welche in offener Capillare bei 174—175·5°, in geschlossener bei 172—173·5° zu schmelzen beginnen, und bei raschem Erhitzen den höchsten Schmelzpunkt 194° zeigen. Die 1 proc. Lösung giebt mit Silberlösung eine krystallinische, mit Eisenchlorid eine zinnoberrothe Fällung. Die Säure zeigt die Fluoresceïnreaction und giebt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure.

Anhydrid (330), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2)_2O$. Schmilzt bei 175°.

Imid (333), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO)_2NH$, entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von Papaverin mit Kaliumpermanganat. Kleine, oberhalb 320° schmelzende Nädelchen. In heissem Wasser sehr schwer löslich.

Aethylimid (330, 334), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO)_2NC_2H_5$. Durch Oxydation von Papaverinäthylchlorid dargestellt, schmilzt bei 230°.

Benzylimid (334), $C_6H_2(OCH_3)_2(CO)_2NC_7H_7$. Gelbliche Nadeln. Beim Kochen mit Kali entsteht

Benzylhemipinaminsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{array}{l}CO_2H\\ CONHC_7H_7\end{array}\right.$. Verfilzte Kryställchen, welche bei längerem Kochen mit Kalilauge in Hemipinsäure und Benzylamin zerfallen.

Isohemipinsäure (339), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{4}{OCH_3}\underset{5}{OCH_3}$. Der Monomethyläther entsteht bei der Oxydation von Isoopiansäuremethyläther mit Kaliumpermanganat. Die Säure bildet bei 245—246° schmelzende Nadeln, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Vor-

sichtig erhitzt sublimirt sie unzersetzt. Methyläther, $C_{10}H_9O_6CH_3$. Bei 167° schmelzende Nadeln.

Resorcindicarbonsäure (321), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{CO_2H}\underset{5(?)}{OH}$, entsteht beim Schmelzen des entsprechenden Aldehyds mit Kali. Feine Nadeln, welche bei 192° unter Zersetzung in Resorcin und Kohlensäure schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

α-Resodicarbonsäure (320), $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht neben der bei 204—206° schmelzenden m-Dioxybenzoësäure, durch 12—14 stündiges Erhitzen von 1 Thl. Resorcin, 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 6 Thln. Wasser, im Rohr, im Salzbade. Krystallisirt aus heissem Wasser in mikroscopischen Tafeln, welche bei 276° schmelzen. In Wasser, auch kochendem, sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blutroth. Salze krystallisiren gut.

β-Resodicarbonsäure (320), $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + H_2O$, aus der Dioxybenzoësäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$, mittelst Ammoniumcarbonat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 250° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Eisenchlorid färbt violett. Salze sind krystallinisch.

Dioxyterephtalsäure, Chinonhydrodicarbonsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{4}{CO_2H}\underset{5}{OH}$. Bd. 2, pag. 255.

Dimethyldicumarinsäure (342), $C_6H_2(OH)_2[C(CH_3) = CHCO_2H]_2$. Das Anhydrid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol. Resorcin mit etwas mehr als 2 Mol. Acetessigester und concentrirter Schwefelsäure. Aus der Kalilösung desselben wird die Säure durch Ansäuern ausgefällt. In Alkohol leicht, in Aether schwer lösliches Pulver, welches bereits beim Stehen an der Luft, bei 140° sofort in das Anhydrid übergeht. Letzteres bildet ein unschmelzbares Krystallpulver.

Zweibasisch-fünfatomige Säuren.

Gallocarbonsäure (217), $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}\underset{5}{OH} + 3H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Pyrogallol oder von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat auf 130°, in ersterem Falle neben Pyrogallolcarbonsäure. Darstellung siehe diese. Krystallisirt aus Wasser in sehr feinen Nadeln, welche erst bei 180° wasserfrei werden und oberhalb 270° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. Bei 0° in 2000 Thln. Wasser löslich. Ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Aether, noch mehr in Alkohol löslich. Verdünnte Eisenchloridlösung giebt eine violette, concentrirte grünbraune Färbung.

Calciumsalz, $C_8H_4O_7Ca + 6H_2O$. Röthliche, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen. Bariumsalz, $C_8H_4O_7Ba + H_2O$. Graue, mikroscopische Nadeln, sehr schwer in kaltem und in heissem Wasser löslich.

Carbogallussäureäthyläther (343), $C_6H(OH)_3(CO_2C_2H_5)_2$, aus Gallussäureäther und Chlorkohlensäureäther dargestellt, bildet kleine, bei 116·5° schmelzende Nadeln.

Zweibasisch-sechsatomige Säure.

Tetraoxyterephtalsäure, Dioxychinonhydroterephtalsäure, $C_6(OH)_4(CO_2H)_2$ oder $C_6(OH)_2O_2(CO_2H)_2H_2$. Säure nicht bekannt. Der

Diäthyläther (354, 355), $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$ oder $C_6(OH)_2O_2(CO_2C_2H_5)_2 \cdot H_2$, entsteht durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine

schwach alkalische Lösung von Dioxychinonterephtalsäureäther. Krystallisirt aus Chloroform in goldgelben, bei 178° schmelzenden Blättchen. In Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Löst sich in Alkalien und wird dabei zu Dioxychinonterephtalsäureäther regenerirt. Das angeblich aus dem Aether entstehende Tetraoxybenzol existirt nicht. Durch Einwirkung von Hydroxylamin wird das Hydroxylaminsalz, $C_6O_2(ONH_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$, gebildet.

Tetracetat (356), $C_6(OCOCH_3)_4(CO_2C_2H_5)_2$. Farbloses, microkrystallinisches Pulver, welches bei 202° schmilzt.

Dreibasische Phenolsäuren.

Oxytrimesinsäure, $C_6H_2\overset{1}{C}O_2H\overset{2}{O}H\overset{3}{C}O_2H\overset{5}{C}O_2H$. S. Mesitylen.

Oxytrimellithsäure (344), $C_6H_2\underset{1}{C}O_2H\underset{2}{C}O_2H\underset{4}{C}O_2H\underset{5}{O}H + 2H_2O$, entsteht beim Schmelzen von Sulfotrimellithsäure mit Kali. Glasglänzende, bei 245° unter Zersetzung schmelzende Prismen. In Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Eisenchlorid färbt dunkel braunroth. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230—240° entsteht m-Oxybenzoësäure. Bariumsalz, $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$. In Wasser schwer lösliche Prismen.

Dioxyphenylessigdicarbonsäure (345), $C_6H(OH)_2\begin{cases}CH_2CO_2H\\(CO_2H)_2\end{cases}$. Der Triäthyläther, $C_{10}H_5O_8(C_2H_5)_3$, entsteht beim Eintragen von Natrium in Acetoncarbonsäurediäthyläther. Verfilzte Nadeln, welche bei 98° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. In Wasser unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Natron löslich. Beim Kochen mit Alkalien entstehen Kohlensäure, Alkohol und Dioxyphenylessigsäure.

Phloroglucintricarbonsäure, $C_6(OH)_3(CO_2H)_3$. Die Natriumverbindung des Triäthyläthers (346) entsteht neben einem Aetheranhydrid (348), beim Erwärmen von Natrium mit Malonsäurediäthyläther auf 140°.

$$3CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 3Na = C_6(ONa)_3(CO_2C_2H_5)_3 + 3C_2H_5OH + 3H.$$

Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wird der Triäther rein erhalten. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Zinkäthyl (347) auf Molonsäureäther. Kurze Nadeln, welche bei 104° schmelzen. In Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Alkalien löslich. Giebt mit Hydroxylamin ein Trioxim. Bei der Behandlung mit Brom entsteht Bromphloroglucindicarbonsäureäther, $C_6Br(OH)_3(CO_2C_2H_5)_2$. Weisse, bei 128° schmelzende Nadeln. Chlor erzeugt in alkalischer Lösung als Hauptprodukt Trichloracetamid.

Acetat (348) $C_6(OCOCH_3)_3(CO_2C_2H_5)_3$. Weisse, bei 75—76° schmelzende Nadeln.

Anhydrid (348), $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases}$. Schmilzt bei 168—170°.

Trimethyltricumarinsäure (342), $C_6(OH)_3[CH(CH_3) = CH - CO_2H]_3$. Das Anhydrid (Trimethyltricumarin) entsteht neben Dioxymethylcumarin, bei mehrtägigem Stehen von Phloroglucin mit Acetessigester. Säure und Anhydrid sind amorph.

Vierbasische Phenolsäuren.

Prehnomalsäure (349), $C_6H(H)_2OH(CO_2H)_4$, entsteht neben Prehnitsäure, $C_6H_2(CO_2H)_4$, beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydropyromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Nadeln, welche bei 100° Wasser verlieren und in ein bei 210° schmelzendes Anhydrid umgewandelt werden. Geht leicht in Prehnitsäure über.

Hydrochinontetracarbonsäure, Dioxypyromellithsäure, $C_6(OH)_2(CO_2H)_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Der Tetraäthyläther (350) entsteht beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Chinontetracarbonsäureäther mit Zinkstaub. Zur Ueberführung in die Säure werden 2 Grm. desselben mit einer Lösung von 4 Grm. Kali eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Neutralisiren mit Essigsäure mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung eingedampft und die Säure mit Salzsäure gefällt Gelbe, platte Nadeln, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich. Die gelben Lösungen fluoresciren grün. Die Wasserlösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Natriumsalz bildet in Natronlauge schwer lösliche Prismen.

Tetraäthyläther (350), $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$. Hellgelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer, welche bei 126—128° schmelzen. Sublimirt. In Alkohol, Aether und Eisessig mit blauer Fluorescenz löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Salpetersäure oxydirt zu Chinontetracarbonsäureäther, Zinkstaub und alkoholische Salzsäure zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureäther. Verbindet sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Beim Versetzen der Benzollösung mit Natriumäthylat entsteht die Natriumverbindung (351) $C_6(ONa)_2(CO_2C_2H_5)_4$, welche trocken ein tiefrothes, körniges Pulver bildet und deren wässerige Lösung sofort Silbernitrat reducirt. Durch Einwirkung von Jodmethyl oder Acetylchlorid entsteht das Dimethylat resp. Acetat.

Dimethylat (251), $C_6(OCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_4$. Farblose, bei 95° schmelzende Nadeln, Ohne Zersetzung flüchtig.

Diacetat (251), $C_6(OCOCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_4$. Farblose, bei 120° schmelzende, unzersetzt flüchtige Tafeln. WEDDIGE.

Phosphor,*) P oder Ph. Atomgewicht = 31 (3, 4, 14). Geschichtliches (1). Unter Phosphor (welcher Name hergeleitet ist von φωςφόρος, Licht gebend, Lichtträger) verstand man im vorigen Jahrhundert jeden Körper, welcher, ohne angezündet zu sein, im Dunkeln leuchtet. Das erste chemische Präparat, das diese Eigenschaft zeigte, war der bereits im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (2), den man durch Glühen von Schwerspath mit ver-

*) 1) KOPP, Geschichte der Chemie III, pag. 327. 2) KOPP, Geschichte der Chemie IV, pag. 42. 3) SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 53, pag. 435; DUMAS, Ann. Chem. 113, pag. 23; JACQUELIN, Journ. pr. Chem. 55, pag. 203; 57, pag. 57, 15; PELOUZE, Compt rend. 20, pag. 1053; BERZELIUS, GILB. Ann. 53, pag. 393. 4) GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chem. 6. Aufl. 1, 2, pag. 102. 5) CARNOT, Compt. rend. 99, pag. 154; Ber. 17, pag. 404. 6) SCHEELE, Gazette Salutaire de Bouillon 1775. 7) NICOLAS u. PELLETIER, Journ. phys. 11 u. 28. 8) FOURCROY u. VAUQUELIN, Journ. Pharm. 1, No. 9. 9) FLECK, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation, Leipzig 1855. 10) BOLLEY-BIRNBAUM's Handb. d. chem. Technologie: die Fabrikation chemischer Produkte von FLECK; II. Aufl., Braunschweig 1878. 10a) READMAN, Journ. soc. chem. Ind. 1890, 9, pag. 162. 11) WÖHLER, Ann. Chem. 45, pag. 249. 12) WÖHLER, POGG. Ann. 17, pag. 179. 13) BRISSON, Polytechn. Centralbl. 1870. 14) PATERNO u. MASINI, Ber. 21, pag. 2153. 15) DONOVAN, Phil. Mag. (4) 2, pag. 202; Jahresber. 1851, pag. 312. 16) FOURCROY u. VAUQUELIN, GMELIN's Handb. 6. Aufl. 1, 2, pag. 95. 17) CARI-MONTRAND, Compt. rend. 38, pag. 864; Jahresber. 1854, pag. 301 u. 1861, pag. 110. 18) HERTZ u. BÄRWALD, Berl. Acad. Ber. 32, pag. 2 u. 133. 19) WITTSTOCK, Das. 32, pag. 2. 125. 20) DULK, Das. 34, pag. 1, 247. 21) WACKENRODER, Journ. pr. Chem. 2, pag. 340; LIEBIG, Ann. Chem. 11, pag. 260. 22) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 12, pag. 361. 23) LOCKYER, Chem. news 40, pag. 401; Jahresber. 1879, pag. 177. 24) TRAUTWEIN u. BUCHNER, Kastn. Arch. 10, pag. 127 u. 504; WHEWELL, Chem. News 39, pag. 144; Jahresber. 1874, pag. 223 u. 1879, pag. 223. 25) VULPIUS, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 38. 26) MÜLLER, Berl. Akad.

brennlichen Substanzen (Eiweiss und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) herstellte. Gebräuchlicher wurde das Wort Phosphor, als der Deutsche BALDUIN 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk als einen Lichtträger erkannte und als *phosphorum hermeticum* bezeichnete. Bald aber übertrug sich der Name ausschliesslich auf den heute noch Phosphor genannten Körper.

Wem der Entdeckerruhm des Phosphors eigentlich zuzuschreiben ist, ist mit Sicherheit nicht festgestellt, indem mehrere Chemiker auf denselben Anspruch zu haben behaupten, so vornehmlich BRAND, KUNKEL, BOYLE. Alle drei haben nach derselben Methode gearbeitet, doch scheinen die beiden letztgenannten vor der Entdeckung des Phosphors ihrerseits über BRAND's Methode nicht ganz uninformirt gewesen zu sein. Die ersten Veröffentlichungen über den neuen Körper, der damals zu den merkwürdigsten und kostbarsten Raritäten gehörte und deren Besitzer sich damit vor hohen Personen präsentirten, rühren von dem Wittenberg'schen Professor KIRCHMAIER her, der dieselben 1676 in einer Dissertation: »Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta« niederlegte. 1678 publicirte KUNKEL eine »öffentliche Zuschrift vom *Phosphoro mirabili* und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Die erste Darstellung des Phosphors geschah durch Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer; 1737 wurde die Methode durch Zusatz von Kohle zu dem Gemische verbessert; doch blieb auch hier die Ausbeute schwach. Einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst 1743 MARGGRAF, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harn empfahl. Die weiteren Verbesserungen in den Methoden der Phosphorbereitung knüpfen sich an die Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Die Entdeckung des Phosphors fällt nahezu zusammen mit der Aufstellung der Phlogistontheorie und so wurde die zuerst von HOMBERG 1692 über seine Constitution aufgestellte Theorie, nach welcher er der fetteste (brennbarste) Theil des Urins, der an eine sehr entzündbare Erde concentrirt sein sollte, bald verlassen und der Phosphor als eine Verbindung von Phlogiston mit der Säure, welche bei seiner Verbrennung zurückbleibe, angesehen. Diese Säure sollte

Ber. 3, pag. 84. 27) PELLETIER, Ann. chim. phys. 24, pag. 270. 28) STORY-MASKELYNE, Tagebl. d. naturf. Vers. z. Wiesbaden 1873, pag. 128; DOUGLAS HERMAN, Das. u. Berl. Akad. Ber. 1873, pag. 1415; MITSCHERLICH, Das. 1855, pag. 409; RAMSAY u. MASSON, Ber. 1880, pag. 2147; BLONDLOT, Compt. rend. 63, pag. 397; DESAINS, Das. 23, pag. 149. 29) HAAGEN, Pogg. Ann. 131, pag. 117; Compt. rend. 73, pag. 1056; Jahresber. 171, pag. 166. 30) SCHRÖTTER, Pogg. Ann. 81, pag. 299. 31) Ann. Chem. 93, pag. 129. 32) PISANI u. FRANCHIS, Berl. Akad. Ber. 1875, pag. 70. 33) RAMSAY u. MASSON, Ber. 1880, pag. 2147. 34) GRAHAM-OTTO, 1881, II, 2, pag. 283. 35) PERSON, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 295. 36) BELLONI, N. Quart. Journ. 2, pag. 468; H. ROSE, POGG. Ann. 32, pag. 469; KALLHOFERT, Jahrb. pr. Pharm. 21, pag. 254; Journ. pr. Chem. 50, pag. 1. 37) CASASECA, Journ. pharm. 16, pag. 202; BLONDLOT, Jahresber. 1865, pag. 126, SCHIFF, Ann. Chem. 118, pag. 88; Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 37. 38) PELLETIER, Ann. chim. 4, pag. 3. 39) V. MEYER, Ber. 1881, pag. 1453. 40) REMSEN u. KAISER, Jahresber. 1883, pag. 312. 41) HELL, Jahresber. 1883, pag. 312. 42) DUSART, Compt. rend. 43, pag. 1126. 43) BLONDLOT, Compt. rend. 52, pag. 1197. 44) CHRISTOFLE u. BEILSTEIN, Compt. rend. 56, pag. 399; SALET, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 56; Bull. soc. chim. (2) 13, pag. 289; Jahresber 1870, pag. 173. 45) CIAMICIAN, Wien. Akad. Ber. 2. Abthl. 77, pag. 839 u. 78, pag. 867. 46) CORNE, Journ. pharm. (5) 6, pag. 17; Chem. Centr. 1882, pag. 611. 47) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 50, pag. 1. 48) FISCHER, Das. 35, pag. 342; 39, pag. 48; SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 58, pag. 158; MEISSNER, Untersuchungen über den Sauerstoff, pag. 223; MÜLLER, Ber. 1870, pag. 84; JOUBERT, Compt.

nach STAHL aus Phlogiston und Salzsäure bestehen, was er aus dem grossen Gehalte des Harns an Chlornatrium, welches in Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derselben eine Farbe mittheile, die der des Phosphors ähnlich sei, folgerte. Diese Ansicht blieb lange herrschend. Nur vorübergehend traten auch noch andere auf: So meinte 1722 FR. HOFFMANN in seinem Observationum physico-chemicarum selectio I, III, die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure sei aus Vitriolöl und Salzsäure zusammengesetzt.

BÖRHAVE sprach 1732 in seinen Elementis Chemiae die Ansicht aus, es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper; überhaupt sei der Phosphor dem Schwefel sehr nahe verwandt. Auch HAUCKWITZ meinte in seinem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Harn Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eines oder das andere daraus darstellen.

Erst MARGGRAF wagte 1743 einen bescheidenen Zweifel auszudrücken, ob die Phosphorsäure wirklich phlogistisirte Salzsäure sei; er habe verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen destillirt, ohne Phosphor zu erhalten.

MARGGRAF bestimmte auch zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte — freilich ohne nach dem Grunde der Erscheinung zu forschen — die Gewichtszunahme beim Verbrennen des Phosphors, sowie die Thatsache, dass die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird. Er sah darin einen Beweis, dass dieser aus Säure und Phlogiston bestehe. LAVOISIER zeigte dann, 1777 und 1780, dass im Gegentheil der Phosphor ein Bestandtheil der Phosphorsäure ist (siehe Phosphorsäure).

Vorkommen: Das Vorkommen des Phosphors wurde zuerst im Harn entdeckt; dann 1688 von B. ALBINUS im Senf- und Kressensamen. MARGGRAF bestätigte diese Beobachtungen, indem er 1743 den Phosphor aus Senf, Gartenkressensamen, Weizen etc. darstellte.

1771 erwähnt SCHEELE zuerst, dass die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, doch ist es ungewiss, ob die Entdeckung dieser Thatsache ihm oder

---

rend. 78, pag. 1853. 49) DESCHAMPS, Compt. rend. 52, pag. 355. 50) Gottinger Nachr. 1862, pag. 213. 51) W. SCHMID, Journ. pr. Chem. 98, pag. 414. 52) MC. LEOD, Chem. soc. Journ. 37, pag. 118; Jahresber. 1880, pag. 246; KINGZETT, chem. News. 41, pag. 76; 42, pag. 34; chem. Soc. Journ. 37, pag. 792; Jahresber. 1880, pag. 246; LEEDS: Literatur Ann. N. Y. Acad. of Sciences 1, pag. 363; Ann. Chem. 200, pag. 286; Jahresber. 1880, pag. 247 u. 249. 53) SCHÖNBEIN u. BOHLIG, Jahresber. 1863, pag. 167; BLONDLOT, Compt. rend. 66, pag. 351; STIASSAY, DINGL. pol. Journ. 199, pag. 414. 54) H. ROSE, POGG. Ann. 27, pag. 563. 55) BAUDRIMONT, Compt. rend. 61, pag. 857. 26) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 20, pag. 506. 57) PELOUZE, Ann. chim. phys. 50, pag. 83. 58) MULDER, Journ. pharm. 23, pag. 20. 59) cf. CROSS u. HIGGIN, Chem. soc. Journ. 35, pag. 249; Jahresber. 1879, pag. 177. 60) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163; Jahresber. 1864, pag. 139. 61) MÜLLER-ERZBACH, Ann. phys. Beibl. 6, pag. 317. 62) DAMOISEAU, Compt. rend. 91, pag. 883; Jahresber. 1880, pag. 272. 63) HEUMANN u. KÖCKLIN, Ber. 1882, pag. 416 u. 1736. 64) KÖHLER u. SCHIMPF, DINGL. pol. Journ. 199, pag. 510. 65) POGGIALE, Journ. pharm. (3) 36, pag. 241. 66) CAZENEUVE, Compt. rend. 89, pag. 990. 67) FRÄNKEL u. RÖHMANN, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 439. 68) SELMI, Gazz. chim. ital. 10, pag. 437; Ber. 1880, pag. 2094 u. 2440. 69) SOTNISCHEWSKY, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 391. 70) MEYER, Arch. exp. Path. u. Pharmak. 14, pag. 313; ROSENBAUM, das. 15, pag. 450; BRILIANT, Das. 15, pag. 439. 71) SCHRÖTTER, Wien. Akad. Ber. 1, pag. 130; Ann. Chem. 68, pag. 247; POGG. Ann. 81, pag. 299; Wien. Akad. Ber. 8, pag. 241; Journ. pr. Chem. 57, pag. 315; Wien. Akad. Ber. 9,

GAHN zuzuschreiben ist. Der letztere fand 1780 zuerst die Phosphorsäure im Mineralreiche, gebunden an Bleioxyd; KLAPROTH und PROUST entdeckten sie 1788 auch an Kalk gebunden.

Der Phosphor findet sich in der Natur nie frei, sondern stets in Form von phosphorsauren Salzen oder von Phosphormetallen. In der ältesten Formation des Mineralreiches findet sich der Apatit — phosphorsaures Calcium mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium, $3Ca_3(PO_4)_2 + Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl_2}{Fl_2}$ — und aus ihm stammt wahrscheinlich alle Phosphorsäure der Mineralien späterer Formationen her, so z. B. das Calciumphosphat der Phosphorite. Andere Phosphate sind Wawellit (wasserhaltiges Aluminiumphosphat, $2Al_2(PO_4)_2 + Al_2(OH)_6 + 9H_2O$); Vivianit (Blaueisenerz), $Fe_3(PO_4)_2, 8H_2O$; Grünbleierz, $3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$; Triphylin (Eisenphosphat und Lithiumoxyd); Raseneisenstein, Struvit, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$; Sombrerit, d. i. durch Einwirkung von Guanosalzen aut Korallenkalk entstandenes Calciumphosphat; ferner findet sich Phosphor in den Coprolithen, das sind versteinerte Excremente vorweltlicher Landthiere; in der Steinkohle und Cannelkohle (5), in manchen Meteoriten.

Durch Verwitterung der Mineralien gelangt die Phosphorsäure in die Ackererde und von hier in die Pflanzen, deren Asche (wie z. B. die der Getreidekörner) oft reichliche Mengen von Calciumphosphat und Magnesiumphosphat enthält. Aus den Pflanzen gelangt der Phosphor in den thierischen Organismus und häuft sich in dessen Knochen vorzugsweise als Calciumphosphat an.

Der im thierischen Organismus nicht verbrauchte oder ausgenutzte Antheil der Phosphorverbindungen gelangt durch die Excremente und den Harn wieder auf den Erdboden zurück und wird in Form von Dünger den Pflanzen wieder zugeführt. Die Excremente knochenfressender Thiere bestehen zuweilen fast ganz aus Calciumphosphat; ebenso besteht der Guano, der durch Verwesung von Excrementen gewisser Vögel entstanden, in manchen Sorten (Baker-Guano) überwiegend aus phosphorsaurem Kalk.

In dem Gehirnsafte, dem Fette des Eigelbes und den Proteïnsubstanzen kommt Phosphor in organischen Verbindungen vor.

---

pag. 414; Journ. pr. Chem. 58, pag. 150. 72) E. KOPP, Compt. rend. 18, pag. 871. 73) CORENWINDER, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 242; LALLEMAND, Compt. rend 70, pag. 182; cf. auch BOEKMANN u. VOGEL, GMELIN-KRAUT, l. c. 74) HITTORF, POGG. Ann. 126, pag. 193; Jahresber. 1865, pag. 127. 75) V. MEYER, Ber. 1882, pag. 297. 76) NICKLES, Compt. rend. 42, pag. 646. 77) GROVE, Chem. soc. Journ. 1863 (2) 1, pag. 263; Jahresber. 1863, pag. 57. 78) GEISSLER, POGG. Ann. 152, pag. 171. 79) BRODIE, Journ. pr. Chem. 58, pag. 171. 80) RÜDORFF, POGG. Ann. 128, pag. 463. 81) ALBRIGHT u. COIGNET, MUSPRATT's techn. Chem. 3. Aufl. 5, pag. 1038; HUSEMANN, Arch. Pharm. (3) 15, pag. 518. 82) REGNAULT, POGG. Ann. 89, pag. 496. 83) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 428. 84) LEMOINE, Bull. soc. chim. (2) 8, pag. 71; Compt. rend. 73, pag. 797 u. 837 u. 990; Jahresber. 1871, pag. 241; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 8. 85) DE VRIJ, Jahresber. 1851, pag. 313. 86) PERSONNE, Compt. rend. 45, pag. 113. 87) WILSON, pharm. Journ. Trans. 17, pag. 410; Jahresber. 1857, pag. 97; GROVES, Jahresber. 1865, pag. 134. 88) FLÜCKIGER, Jahresber. 1863, pag. 171. 89) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 1882, pag. 416 u. 1736. 90) FAVRE, Journ. Pharm. (3) 24, pag. 241; Jahresber. 1853, pag. 22. 91) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 74, pag. 1175; Chem. Centralbl. 1874, pag. 290. 92) Dieselben, Compt. rend. 78, pag. 748. 93) BLONDLOT, Compt. rend. 60, pag. 830. 94) BLONDLOT, Compt. rend. 70, pag. 856. 95) RITTER, Compt. rend. 78, pag. 192. 96) BLONDLOT, Compt. rend. 78, pag. 1130. 97) REICHARDT, Arch. Pharm. (3) 9, pag. 442. 98) THÉNARD, Compt. rend. 95, pag. 409. 99) NAPOLI, Compt. rend. 25, pag. 369. 100) SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 53, pag. 435. 101) JACQUELAIN, Das. 55, pag. 203; 57

Darstellung: Zur Gewinnung des Phosphors dienten bis vor ganz kurzer Zeit ausschliesslich die Knochen. Das Princip der Methode wurde 1775 von SCHEELE angegeben; er zog Knochen mit Salpetersäure aus, fällte mit Schwefelsäure und destillirte den bis zur Syrupdicke verdampften Rückstand mit Holzkohle (6). NICOLAS und PELLETIER vereinfachten das Verfahren dadurch, dass sie die Knochenasche direkt mit Schwefelsäure auszogen (7) und FOURCROY und VAUQUELIN stellten genau die zur vollständigen Zersetzung von Calciumphosphat nöthige Menge Schwefelsäure fest (8).

In den Knochen findet sich der Phosphor als Tricalciumorthophosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, in einer Form, die den Phosphor selbst bei stärkstem Glühen mit Kohle nicht entlässt. Es muss daher vorerst das Tricalciumphosphat in geeigneter Weise vorbereitet werden. Man verwandelt durch Schwefelsäure das Tricalciumorthophosphat in Monocalciumorthophosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, dieses durch Glühen in Calciummetaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, und aus diesem wird durch Glühen mit Kohle der Phosphor bereitet. Folgende Gleichungen geben ein anschauliches Bild über diese Vorgänge:

$$\text{I.}\quad Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4,$$
$$\text{II.}\quad CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O,$$
$$\text{III.}\quad 3Ca(PO_3)_2 + 10C = 4P + 10CO + Ca_3(PO_4)_2.$$

Technische Gewinnung des Phosphors:

Die erste Arbeit besteht in der Vorbereitung der Knochen. Soll die darin enthaltene Leimsubstanz gewonnen werden, so extrahirt man sie zuerst mit Wasser unter hohem Dampfdruck, oder man digerirt die durch Kochen mit Wasser entfetteten Knochen mit verdünnter Salzsäure (7° B.) und erhält so eine Lösung, welche saures Calciumphosphat neben Calciumchlorid enthält, während der Knorpel, der die Form der Knochen beibehalten hat, zurückbleibt und auf Leim verarbeitet wird (9).

Wird auf die Gewinnung von Leim verzichtet, so werden die Knochen zuerst weiss gebrannt d. h. es wird die organische Substanz verbrannt, so dass nur die Knochenerde zurückbleibt.

---

pag. 15. 102) DUMAS, Ann. Chem. 113, pag. 23. 103) CLARKE, Am. chem. Journ. 3, pag. 263; Jahresber. 1881; pag. 7. 104) WURTZ, Berl. Akad. Ber. 1870, pag. 572; cf. HORSTMANN, Das. 1869, pag. 299. 105) THORPE, Ann. Chem. 182, pag. 201. 106) WICHELHAUS, Das. Suppl. 6, pag. 257; Jahresber. 1868, pag. 148. 107) GEUTHER u. MICHAELIS, Jenaisch. Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, pag. 242; Jahresber. 1870, pag. 276. 108) GOLDSCHMIDT, Chem. Centralbl. 1881, pag. 489. 109) SCHEERER, Ann. Chem. 112, pag. 214; Journ. pr. Chem. 129; pag. 255. 110) MITSCHERLICH, Journ. pr. Chem. 66, pag. 238; DINGL. pol. Journ. 139, pag. 286. 111) FRESENIUS u. NEUBAUER, Zeitschr. anal. Chem. 1, pag. 336. 112) DRAGENDORFF, Ausmittelung von Giften, Göttingen 1888. 113) SCHIEFFERDECKER, Zeitschr. anal. Chem. 1872, pag. 279. 114) DUSART, Compt. rend. 43, pag. 1126. 115) BLONDLOT, Compt. rend. 52, pag. 1197. 116) DALMONS, Zeitschr. anal. Chem. 1871, pag. 132; HAGER, Pharm. Centralbl. 1870, pag. 465; Zeitschr. anal. Chem. 1871, pag. 254. 117) NEUBAUER, Zeitschr. anal. Chem. 1871, pag. 132. 118) SELMI, Berl. Akad. Ber. 1876, pag. 1127. 119) LIPOWITZ, POGG. Ann. 110, pag. 600. 120) MULDER, Jahresber. 1859, pag. 663. 121) JAHN, Arch. Pharm. (2) 112, pag. 22. 122) LINTNER, N. Rep. Pharm. 7, pag. 410. 123) LUDWIG u. MIRUS, Arch. Pharm. (2) 112, pag. 1. 124) FR. HOFFMANN, Arch. Pharm. (2) 100, pag. 22. 125) SELMI, Gazz. chim. ital. 10, pag. 437; Ber. 1880, pag. 2094 u. 2440; Mon. scient. (3) 10, pag. 153; Jahresber. 1876, pag. 982; 1878, pag. 1091; Arch. Pharm. (3) 17, pag. 253; Jahresber. 1874, pag. 939; Ber. 1878, pag 1691. 126) F. MOLNAR, Ber. 22, pag. 170 R. 127) cf. J. NEUMANN, Dissert. Rostock 1856.

Die Knochenbrennöfen sind kleine, etwa 3—4 Meter hohe und 1 Meter weite, nach unten sich etwas verengende Schachtöfen, über der Sohle mit einer Seitenöffnung zum Einströmen der Luft und Ausziehen der gebrannten Knochen. Beim Anheizen des Ofens wird auf die Sohle leichtes Holz gebracht, der Ofen mit Knochen gefüllt und das Holz in Brand gesetzt. Das Feuer entzündet den Knorpel und das Fett der Knochen und unterhält sich dann ohne Brennmaterial. In dem Maasse, als unten die Knochen weiss gebrannt sind, zieht man sie aus und ersetzt sie von oben durch frische Knochen.

Da bei Oefen dieser Art die Umgebung durch die aus ihnen entweichenden höchst übelriechenden Dämpfe stark belästigt wird, empfiehlt eine verbesserte Construction die Dämpfe vor ihrem Eintritt in den Schornstein durch einen seitlichen Canal, in welchem ein die Dämpfe entzündendes und verbrennendes Feuer unterhalten wird, zu leiten (10).

Die weiss gebrannten Knochen werden alsdann durch Walzen, Stampfen oder Rollen zu Stücken von Linsengrösse zerkleinert, in Ständern aus Tannenholz, die auch wohl mit Blei ausgefüttert sind, mit kochendem Wasser übergossen und unter Umrühren nach und nach mit Schwefelsäure versetzt.

Die Angaben über die Menge der erforderlichen Schwefelsäure weichen sehr von einander ab. FLECK (10) empfiehlt das den Knochen gleiche Gewicht Schwefelsäure von 60° Ba. (= 1·7 spec. Gew.).

Durch öfteres Dampfeinleiten wird die Zersetzung gefördert. Nach 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt und nach dem Absetzen des Calciumsulfats die Phosphatlösung durch bleierne Heber abgehoben; der Bodensatz wird noch mehrmals mit Wasser ausgelaugt und schliesslich in einem Filtrirfasse, dessen Siebboden mit Stroh belegt ist, ausgewaschen. Diese so erhaltenen Laugen dienen bei der folgenden Operation statt reinen Wassers.

Die Phosphatbeize wird alsdann in bleiernen Bottichen bis zu 45° B.(= 1·45 spec. Gew.) eingedampft, wobei sich noch beträchtliche Mengen Gyps abscheiden.

Diese bleiernen Bottiche werden von der aus dem Phosphorofen abgehenden Feuerluft geheizt, sie ruhen auf einer, mit einer Lehmschicht bedeckten Eisenplatte, sind seitlich mit Mauerwerk umgeben und mit einem Dampffange zum Ableiten des Dampfes überdeckt.

Die eingedampfte Lauge wird dann in einem gusseisernen Kessel mit linsengrobem Holzkohlenpulver versetzt (auf 177·5 Kilo Lauge 47 Kilo Kohle) und unter Umrühren so lange eingedampft, bis die Masse sich ballt, darauf durch Siebe gedrückt und vollends getrocknet.

Bei dem Eindicken der Lauge mit Kohlenpulver schäumt dieselbe anfangs sehr, und es tritt in grosser Menge Schwefeldioxyd auf, herrührend von der Einwirkung der Kohle auf nicht an Kalk gebundene Schwefelsäure; es muss daher für Ableitung der Gase und Dämpfe Sorge getragen werden. Der schwarze Rückstand wird »Masse« genannt.

Die »Masse« wird alsdann in Retorten aus feuerfestem Thon der Destillation unterworfen.

Die Form der Retorten ist verschieden: sie hat entweder die einer Röhre von elliptischem Querschnitte — in dem Falle liegen die Retorten zu mehreren über einer Feuerung und als Heizmaterial dienen Coaks mit Steinkohlen gemengt — oder sie ist flaschenförmig und liegt alsdann allein in einem »Galeerenofen«, d. h. einem Flammenofen, der zu seiner Heizung sehr trockenes Holz bedarf.

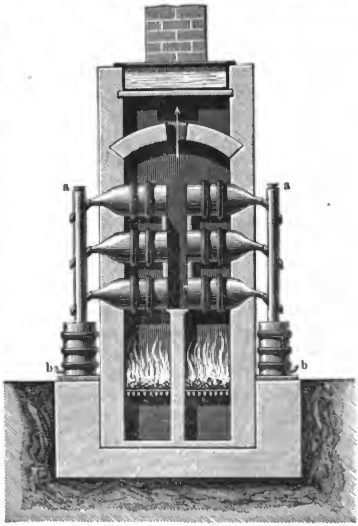
Als Vorlagen dienen für jede Retorte zwei bienenkorbförmige Glocken aus Steinzeug, die unten offen, in mit Wasser gefüllte Schalen gestellt und durch weite Röhren mit einander und mit der Retorte verbunden sind.

Die letztere erhält vor der Beschickung einen Ueberzug durch mehrmaliges Eintauchen in dünnen Lehmbrei, dem, wenn er nicht bindend genug ist, etwas Pferdedünger zugesetzt wird. Die beschickten und eingelegten Retorten werden durch ein Lutum aus fettem Thon und Pferdedünger mit dem seitlichen, aufwärts gerichteten Tubulus der ersten Vorlage verbunden und deren nach abwärts gerichteter zweiter Tubulus in gleicher Weise mit dem Tubulus der zweiten Vorlage.

Man heizt nun langsam an und verstärkt nach und nach das Feuer bis zur höchst zulässigen Temperatur. Einige Stunden nach dem Anheizen zeigen sich an der offenen Tubulatur der zweiten Vorlage weissblaue Flämmchen; 1—1½ Stunde darauf entwickeln sich starke Dämpfe und Gase, welche mit heller, weisser, leuchtender Flamme verbrennen, die nach einiger Zeit einen bläulich grünen Schein annimmt. Die brennenden Gase sind Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff. (Dieser Gase wegen steht der ganze Apparat unter einem Abzuge.) Nach 24 Stunden nimmt die Stärke der Flamme ab, ihre Flamme geht nach und nach in blau (CO) über und wenn bei lebhafter Rothglut die Gasentwicklung aufhört, ist der Process beendet. Man lässt dann langsam erkalten.

Während der ganzen Operation, die 36—48 Stunden in Anspruch nimmt, muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass die für den Abzug der Gase und Dämpfe bestimmte Tubulatur der zweiten Vorlage nicht sich verstopft; dieselbe wird durch einen starken Eisen- oder Kupferdraht offen gehalten.

Nach dem Erlöschen des Feuers werden die Vorlagen abgenommen, ihre Tubuli mit hölzernen Pflöcken verstopft, die Hälse (Kragen) der flaschenförmigen Retorten, in denen sich stets Phosphor verdichtet, abgeschlagen und in Wasser geworfen.



(Ch. 254.)

Fig. 254 stellt einen Phosphorofen mit übereinanderliegenden Retorten dar; aus den Thonröhren *a* entweicht das Gemisch von Phosphordampf und Kohlenoxyd, von denen der erstere in dem mit Wasser gefüllten Kübel *b* condensirt wird.

Das rohe Produkt bildet in der ersten Vorlage, auf dem Boden des Untersatzes eine rothgelbe, hier und da durchscheinende, häufig mit rothem Phosphor bedeckte, in der zweiten eine lockere, schwammige, anf dem Wasser schwimmende Masse.

Neuerdings werden auch mineralische Kalkphosphate auf Phosphor verarbeitet (10a).

Das Phosphat wird zu feinem Pulver zermahlen und in grossen hölzernen Kufen mit Kammersäure vom spec. Gew. 1·55 zersetzt, wobei gleichzeitig Dampf eingeleitet wird. Es wird so viel Schwefelsäure wie zur Bindung sämmtlichen Kalkes nöthig ist, angewendet. Nach Verlauf einiger Stunden, während welcher continuirlich mit Holzrührern gerührt wurde, wird das Produkt in grosse hölzerne Fässer gelassen, die mit Blei gefüttert und mit falschen Böden versehen sind, oder welche Asche in Schichten verschiedener Stärke auf dem Boden ausgebreitet enthalten. Aus diesen Filtern läuft eine Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1·17 ab, das durch Waschen des Niederschlages auf 1·01 reducirt wird. Diese Lösung wird in hochstehende Behälter gedrückt und kommt von da in die Abdampfapparate. Das sind kreisförmige, mit Blei gefütterte Behälter aus Eisen oder Holz, welche mittelst Bleischlangen und hochgepresstem Dampf erhitzt werden. Jede Abdampfpfanne ist mit einem während des Verdampfens in Bewegung gehaltenen Rührer versehen. Hat die Lösung das spec. Gew. 1·4—1·5 erreicht, so wird sie vom ausgeschiedenen Gyps durch Filtration getrennt; sie erhält dann nur Spuren Kalk,

dagegen in beträchtlicher Menge Eisen, Thonerde, Magnesia. Nun mischt man sie mit ca. 25% grobgepulverter Holzkohle oder Coaks und vertreibt durch sorgfältiges Trocknen in Eisentöpfen oder in einem Muffelofen alle Feuchtigkeit, Schwefeldioxyd und Kohlenwasserstoff, worauf man die Masse sofort in kleine, flaschenförmige Retorten aus bestem feuerfestem Stourbridge-Thon bringt. Der Ofen ähnelt in der Construction etwas den belgischen Zinköfen; er enthält 28 Retorten d. h. in zwei gegenüberliegenden Seiten je 14, von denen je sieben in zwei Reihen direkt über einander liegen. Die Retorten ragen mit ihrem engen Theil ca. 2·5 Centim. aus dem Ofen heraus. Die Wandungen der Retorten sind mit den Condensatoren verbunden durch schmiedeeiserne oder kupferne Röhren, welche mittelst Thon lutirt sind. Die Condensatoren enthalten heisses Wasser, so dass sich der condensirte Phosphor geschmolzen an der tiefsten Stelle ansammelt, von wo er bequem mit Löffeln herausgenommen werden kann. Jede Retorte hält etwa 10—15 Kilo Masse, aus welcher der Phosphor in etwa 15 Stunden abgetrieben wird. Der so gewonnene rohe Phosphor ist dunkel mahagonibraun.

Die Reinigung des rohen Phosphors geschah früher in der Weise, dass man denselben in geschmolzenem Zustande durch einen Sack aus feinem Leder mittelst einer Hebelpresse drückte; der Ledersack ist heute durch einen porösen Stein, der sich in einem eisernen Cylinder, in welchen man Hochdruckdampf treten lässt, befindet, ersetzt.

Auch durch Destillation des Rohphosphors aus einer gusseisernen Retorte, deren gebogener Hals in das Wasser der Vorlage taucht, wird die Reinigung bewirkt.

Schmilzt man den rohen Phosphor unter Wasser in einem kupfernen Kessel, und setzt allmählig Kaliumbichromat und Schwefelsäure hinzu (auf 100 Thle. P je $3\frac{1}{2}$ Thle. $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4), so wird der Phosphor unter lebhafter Reaction vollkommen farblos und durchscheinend (11). Der Verlust bei diesem Reinigungs verfahren soll geringer sein, als bei der Destillation.

Der Phosphor kommt in Form von Stangen in den Handel. Dieselben werden hergestellt, indem man mittelst eines Kautschukballons oder einer Wasserluftpumpe den unter Wasser geschmolzenen Phophor in etwas conische, etwa 1 Centm. weite Glasröhren saugt und dieselben in kaltes Wasser taucht. Statt dieser gefährlichen Operation taucht man einen kupfernen Kessel, in welchem der Phosphor unter Wasser geschmolzen wird und von da in eine Kupferröhre läuft, welche sich halb in kaltem halb in warmem Wasser befindet. Die erstarrte Phosphorstange wird herausgestossen und mit der Scheere in passende Stücke geschnitten.

Das Versenden des Phosphors geschieht in sorgfältig verlötheten Blechbüchsen oder sicherer in Buchenholzfässern, die mit Wasser, oder — bei Gefahr des Einfrierens — mit alkohol- oder glycerinhaltigem Wasser gefüllt sind.

Die Ausbeute an Phosphor beträgt $4\frac{1}{2}-5\frac{1}{2}$% vom Gewichte der Knochen oder 8—10% von demjenigen der Knochenasche.

Wie aus der obigen Gleichung (III) hervorgeht, wird nur $\frac{2}{3}$ des in den Knochen enthaltenen Phosphors als solcher gewonnen, während der Rest als Tricalciumorthophosphat im Retortenrückstande bleibt. Es erscheint daher auf den ersten Blick zweckmässiger, aus dem Monophosphat zunächst alles Calcium abzuscheiden und dann die Phosphorsäure direkt zu reduciren. Indessen ist dabei der Verlust noch grösser, weil ein Theil der Phosphorsäure sich verflüchtigt, ehe die Kohle ihre reducirende Thätigkeit ausübt und dann, weil der Wasserstoff der Phosphorsäure der Bildung von Phosphorwasserstoff grossen Vorschub leistet.

Köhler (12) hat deshalb vorgeschlagen, der gepulverten Knochenkohle feinen Quarzsand und Kohlenpulver zuzusetzen, wodurch nach der Gleichung

$2Ca(PO_3)_2 + 2SiO_2 + 10C = 2CaSiO_3 + P_4 + 10CO$ theoretisch sämmtlicher Phosphor als solcher gewonnen wird. Thatsächlich wird aber die Theorie nie erreicht, und die für diese Methode erforderliche ausserordentlich hohe Temperatur setzt ihrer Anwendung erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

Brisson (13) in Chalons sur Saone setzt zur Erzielung eines leichter schmelzenden Natrium- und Calciumsilicates dem Gemisch von Knochenasche, Sand und Kohle noch Soda hinzu und führt dasselbe in einen hochofenähnlichen Schachtofen ein, dessen Gichtgase seitlich der oberen Ummauerung mit den Phosphordämpfen nach entsprechend vorgelegten Condensatoren geführt werden.

Es ist selbstverständlich, dass die in den Ofen mittelst Gebläse eingeführte Luft auf ihrem Wege durch den Schacht so vollständig desoxydirt werden muss, dass eine Verbrennung des Phosphors im oberen Theile des Ofens nicht stattfinden kann.

Zur Gewinnung des Phosphors wurde auch die Reduction von Bleiphosphat durch Kohle (15, 16), sowie die Zerlegung eines glühenden Gemenges von Calciumphosphat und Kohle durch Chlorwasserstoff empfohlen (17).

Der Phosphor ist häufig durch bedeutende Mengen von Arsen, das durch die Schwefelsäure hineingekommen ist, verunreinigt. Dies Arsen lässt sich nur durch wiederholtes Behandeln des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1·1) zum grössten Theile herausbringen, eine Operation, die mit etwa $\frac{1}{6}$ Gewichtsverlust an Phosphor verbunden ist (18, 19). Wird arsenhaltiger Phosphor in verdünnter Salpetetersäure gelöst, so scheidet sich beim Abdampfen der Lösung alles Arsen durch den Einfluss der phosphorigen Säure ab (20, 21).

Die Befreiung des Phosphors von der rothen Modification kann auf chemischem Wege ausser durch Kaliumbichromat und Schwefelsäuee noch durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure oder durch Chlorwasser bewirkt werden. Ebenso wirkt auch eine erwärmte Lösung von Kaliumhydroxyd in 75proc. Alkohol. Der auf die letztere Art entfärbte Phosphor erstarrt unter der Flüssigkeit erst nach einigen Wochen bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei —2·5°, worauf er seinen gewöhnlichen Schmelzpunkt zeigt (22).

Sogenannter reiner Phosphor lieferte beim Erhitzen im Vacuum etwa 70% eines wesentlich aus Wasserstoff bestehenden Gases (23).

Der Phosphor kommt in drei allotropen Modificationen vor:

I. Der gewöhnliche, farblose octaëdrische oder Stangen-Phosphor, dessen Bereitung oben beschrieben wurde, ist farblos oder gelblich durchscheinend, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Wachs schneiden und zeigt auf dem Schnitte Wachsglanz; in der Kälte ist er spröde; nach raschem Erstarren erscheint er trübe und undurchsichtig, langsam erstarrt, ist er wasserklar. Am Lichte färbt er sich rasch gelb und dann roth.

Der Phosphor scheidet sich aus grösseren geschmolzenen Mengen beim Erkalten in erbsengrossen Dodekaëdern und Oktaëdern (24) aus. Es ist in Wasser, Weingeist, in Aether, ätherischen und fetten Oelen, sowie in heisser concentrirter (25) Essigsäure etwas löslich. Wasser erhält Phosphor-Geruch und -Geschmack, zeigt giftige Wirkungen und leuchtet beim Schütteln mit Luft, auch nach dem Filtriren. Diese Eigenschaft zu leuchten und die Metalllösungen zu fällen, verliert es durch Aussetzen an die Luft (26).

Als beste Lösungsmittel für Phosphor sind Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und flüssiger Schwefelphosphor anzusehen. Aus der Lösung in ätherischen Oelen und in Schwefelphosphor krystallisirt der Phosphor in Oktaëdern.

In luftleeren oder mit indifferenten Gasen erfüllten Röhren sublimirt der

Phosphor bei Lichtabschluss sehr schnell in farblosen, durchsichtigen, sehr flächenreichen Krystallen von starkem Diamantglanz und grossem Reflexionsvermögen (28).

Das specifische Brechungsvermögen des Phosphors (29) ist für die Wasserstofflinie (α) = 0·4816, das Refractionsäquivalent = 14 93.

Das specifische Gewicht des festen Phosphors ist bei 10° nach SCHRÖTTER (30) zwischen 1·826 und 1·84; nach KOPP (31) 1·826; nach PISANI und DE FRANCHIS (32) bei 0° 1.83676; bei 20° 1·82321; bei 44° 1·80681.

Das specifische Gewicht des flüssigen Phosphors fand SCHRÖTTER bei 45° zu 1·88; KOPP bei 44° zu 1·743; PISANI und FRANCHIS bei 40° zu 1·74924, bei 100° zu 1·69490; bei 200° zu 1·60270; bei 280° zu 1·52867. RAMSAY und MASSON fanden das specifische Gewicht beim Siedepunkt zu 1·4850; und das specifische Volum zu 0·6734; das Atomvolum des freien Phosphors berechneten sie zu 20·91, das des gebundenen zu 25·3.

Das Volumverhältnis zwischen festem und flüssigem Phosphor ist bei 40° = 1·03556; bei 44° = 1·0504; nach KOPP bei 44° = 1·0343. Das Volum des festen Phosphors bei $t°$, bezogen auf dasjenige bei 0°, ist ausgedrückt durch

$$V_t = V + 0{\cdot}000200\, t + 0{\cdot}000000115\, t^2.$$

Für den flüssigen Phosphor zwischen 50° und 280°, bezogen auf die Anfangstemperatur, ist

$$V_t = V_{50} + 0{\cdot}0092969\,(t - 50) + 0{\cdot}0000002115\,(t - 50)^2.$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient K für 1° ist demnach:

$$K = 0{\cdot}0003674 + 0{\cdot}000000211\, t,$$

und der des flüssigen von 50° an aufwärts:

$$K' = 0{\cdot}0005167 + 0{\cdot}000000370\,(t - 50)\ (34).$$

Der Schmelzpunkt des Phosphors liegt nach SCHRÖTTER bei 44·3°; nach KOPP bei 44°; nach DESAINS (28) und PERSON (35) bei 44·2°; nach HEINRICH bei 46·25°; nach DAVY bei 44·5°. Nach PELLETIER (4) kühlt sich der geschmolzene Phosphor auf 37·5° ab, erstarrt und erwärmt sich dabei wieder auf 45°.

Oft zeigt der geschmolzene Phosphor den Zustand der Ueberschmelzung; besonders schön, wenn er (s. o.) unter alkoholischer Kalilauge geschmolzen ist; oder wenn seine Lösung in Schwefelkohlenstoff allmählich unter Wasser verdunstet (36). In einigen Fällen erstarrte er selbst beim Abkühlen auf −15° nicht sogleich, aber sofort bei Berührung mit festem gewöhnlichem Phosphor oder durch Reiben mit einem Glasstabe.

Schüttelt man unter warmem Wasser geschmolzenen Phosphor in einer Flasche tüchtig mit dem Wasser durch, so zertheilt er sich in feine Tröpfchen und erstarrt in dieser Form, wenn man das Schütteln bis zum Erkalten fortsetzt. Besser eignet sich zum Granuliren des Phosphors warmer Weingeist von 35° B. Sehr feine Vertheilung des Phosphors gelingt nur mit reinem Phosphor und Anwendung von Harn oder Harnstofflösung, Lösung von Zucker, Gummi, Dextrin, Leim, Holzgeist, Aceton, verdünntem Kleister, Ammoncarbonat oder kohlensäurehaltigem Wasser, Salmiakgeist (37).

Die specifische Wärme des Phosphors in starrem Zustande ist nach REGNAULT zwischen −78° und 10°: 0·174; zwischen 7° und 13°: 0·1884; nach KOPP zwischen 13° und 36°: 0·202; nach PERSON zwischen −21° und 7°: 0·1788, im flüssigen Zustande 0·2045 (34).

Die Verbrennungswärme des Phosphors (zu P_2O_5) ist für 1 Grm. desselben = 5447, für ½ Mol. (P_2) = 356314 nach ANDREWS; für 1 Grm. = 5953 Cal. nach FAVRE und SILBERMANN.

Der Phosphor siedet nach PELLETIER (38) bei 290°; nach DALTON (4) bei 288°; nach MITCHERLICH bei 200°, nach HEINRICH bei 250° (4). Doch ist der Phosphor schon mit Wasserdämpfen flüchtig; ja, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Phosphor lässt sich daher gut destilliren; nimmt man die Destillation im Wasserstoffstrome vor und kühlt das Destillat schnell ab, so erhält man den Phosphor als weisse, schneeige Masse — den Schwefelblumen entsprechend (40). In dieser Form erhält man den Phosphor auch häufig bei der Destillation roher phosphorhaltiger Jodwasserstoffsäure (41).

Die Dampfdichte des Phosphors fand DUMAS zu 4·335; MITSCHERLICH zu 4·58; DEVILLE und TROOST zu 4·35 bei 500° und 4·5 bei 1040°; während die Rechnung 4·29 verlangt. Danach wäre die Dichte auch für höhere Temperaturen constant und entspräche dem Moleculargewicht 124, d. h. das Molekül Phosphor bestände aus 4 Atomen. VICTOR MEYER fand jedoch bei höheren Temperaturen erheblich kleinere Zahlen (39) und auch PATERNO und NASINI ermittelten nach der RAOULT'schen Methode Werthe, die zwischen den für P_2 und P_4 berechneten lagen (14).

Der Phosphor oxydirt sich an der Luft, langsam bei niederer Temperatur, schnell, je näher er seiner Entzündungstemperatur — 60° (cf. 126) — kommt. Dabei sendet er ein schwaches, weisses Licht aus und entwickelt weisse, ebenfalls leuchtende, nach Knoblauch riechende Dämpfe. Die dabei entwickelte Wärme ist gering, kann sich aber bis zur Entzündungstemperatur steigern. Bringt man z. B. eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, so entzündet sich der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels höchst fein vertheilte zurückbleibende Phosphor von selbst an der Luft; das Glühen tritt ein beim Bestreuen von Phosphor mit Holzkohlenpulver oder wenn mehrere compakte Stücke übereinanderliegen. Leitet man zu unter Wasser befindlichem auf 60° erhitztem Phosphor Sauerstoff, so entzündet er sich ebenfalls von selbst und verbrennt mit glänzendem Licht. Solche Phosphorflamme ist helleuchtend und gelblichweiss; wird aber ein warmer Gasstrom mit sehr wenig Phosphordampf beladen, so zeigt sich beim Austritt aus der Röhre eine nur bei schwachem Tageslicht erkennbare, weisslich-graue Phosphorescenzflamme, deren Temperatur von derjenigen des Gasstromes selbst nicht merklich verschieden ist. Lässt man Wasserstoffgas über schwach erwärmtem Phosphor streichen, so tritt jene schwache Phosphorescenzflamme am Ausflussrohre auf, ohne den Wasserstoff zu entzünden. Zündet man denselben an, so zeigt sich — nur bei ganz geringen Phosphormengen, andernfalls tritt die hellleuchtende Flamme auf — im Innern der Wasserstoffflamme ein smaragdgrüner Lichtkegel (charakteristisch!).

Dieselbe Erscheinung wird auch durch in den Wasserstoffentwicklungapparat gebrachtes Phosphorsilber, unterphosphorige und phosphorige Säure sowie deren Salze hervorgerufen. Sie wird verhindert durch die Anwesenheit von Aether, Alkohol und löslicher thierischer Stoffe (42, 43).

Das Spectrum des grünen Flammenkegels (44) besteht aus 5 Linien, welche die Wellenlänge $P\alpha = 6038$; $P\beta = 5505$; $P\gamma = 5420$; $P\delta = 5245$; $P\epsilon = 4600$ besitzen. Auf einer kalten Fläche ausgebreitet, zeigt die Flamme ein Bandenspectrum (erster Ordnung) mit je einer Bande im Orange und Grüngelb, zwei Banden in Grün und noch einigen schwächeren. Das Spectrum, welches Phosphordampf beim Durchströmen der Elektricität zeigt, wird vom Druck nicht beeinflusst (45).

Das Leuchten des Phosphors ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen

geworden. Es lag nahe, die langsame Oxydation für die Ursache zu nehmen, indessen man glaubte gefunden zu haben, dass der Phosphor auch in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, auch im Vacuum leuchte; so erklärte man (46) als Hauptursache des Leuchtens die Verdampfung des Phosphors und brachte den Umstand, dass das Leuchten in geschlossenem Raume bald aufhört, auf Rechnung des entstandenen Phosphordampfes, der weiteres Verdampfen verhindere (47).

Durch eine Reihe von Forschern wurde dann aber festgestellt (48), dass das Leuchten des Phosphors in einem indifferenten Gase von einem Gehalte desselben an Sauerstoff herrührt; es zeigte sich dann weiter, dass Phosphor in reinem Sauerstoff weder leuchtet noch sich oxydirt, dass das Leuchten erst nach Verdünnen des Sauerstoffs mit einem indifferenten Gase eintritt und dass es mit der grösseren Verdünnung (auch durch Druckverminderung) intensiver wird. Dagegen hört das Leuchten des Phosphors auf, sobald der Luft oder dem Sauerstoff etwas Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Jod (?), Brom, Chlor, Stickoxydul, Stickstoffdioxyd, Methan, Aethylen, oder Dämpfe von Aether, Alkohol, Steinöl, Terpentinöl, Kreosot und ätherischen Oelen beigemengt wird (48).

Nach Deschamps (49) wird die Oxydation des Phosphors sehr verlangsamt wenn Dämpfe von Theer, Pfefferminz-Terpentin- oder Citronenöl oder von Aether oder Benzin zugegen sind.

Meissner und Schoenlein (4, 50) betrachten das Leuchten des Phosphors als eine Folge von Ozon resp. Antozonbildung, welches von Wasserstoffsuperoxyd- und Ammoniumnitrit-Bildung begleitet ist. Demgegenüber stellte Schmidt (51) fest, dass beim Verweilen von Phosphor in trockenem Sauerstoff kein Ozon gebildet wird. Bei Abwesenheit von Ozon rührt der eigenthümliche sogen. Phosphorgeruch nur von sich oxydirendem Phosphordampf her.

Die Frage, ob bei der Oxydation von Phosphor an feuchter Luft Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd oder beide Substanzen auftreten, ist vielfach erörtert worden, doch noch nicht entschieden (52); ebenso wenig die Frage, ob die bei der langsamen Oxydation des Phosphors entstehende phosphorige Säure ein direktes Oxydationsprodukt, oder ob sie sekundär aus primär gebildeter Phosphorsäure entsteht (53).

Wegen der leichten Oxydation an der Luft muss der Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden; dabei verliert derselbe seine Durchsichtigkeit, indem er sich mit einer weisslichen Schicht bedeckt. Diese stellt lediglich eine andere Aggregation des Phosphors dar, da sie sich gegen 50° ohne Gewichtsverlust wieder in durchsichtigen Phosphor verwandelt (54, 55).

Allerdings ist diese Ansicht auch angefochten; Marchand (56) fand in der weissen Schicht 0·4 bis 0·7 % Wasser; Pelouze (57) hält sie für ein Phosphorhydrat und Mulder (58) für eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff.

In luftfreiem Wasser bleibt der Phosphor durchsichtig (55).

Ebenso wie durch freien Sauerstoff wird der Phosphor durch Sauerstoff abgebende Agentien wie Salpetersäure, Chromsäure etc. oxydirt. Gemenge von Chloraten und Phosphor explodiren heftig durch Schlag oder Reibung. In hoher Temperatur — bei 250° — zersetzt der Phosphor (54) nach Schrötter sogar das Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff; ebenso wirkt concentrirte Salzsäure bei 140° ein unter Bildung von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure (60).

Wie mit Sauerstoff, vereinigt sich der Phosphor direkt mit Schwefel und den Halogenen, ebenso bei erhöhter Temperatur mit vielen Metallen. Die Verwandtschaft des Phosphors zu verschiedenen Metallen lässt sich nach der bei der Vereinigung stattfindenden Contraction durch folgende absteigende Reihe darstellen (61): Pd, Pt bis Fe, Cu, Mn bis Ni, Co, Zn bis Ag, Au.

Selbst aus Salzlösungen (Cu, Au etc.) scheidet Phosphor Metall ab, das sich oft sofort zu Phosphormetall vereinigt. Beim Kochen mit Aetzkalien entwickelt Phosphor Phosphorwasserstoff unter Bildung unterphosphorigsaurer Salze, mit glühenden alkalischen Erden setzt sich Phosphor zu Phosphormetall und Phosphat um; und beim Glühen mit wasserfreien Alkalicarbonaten scheidet Phosphor sogar Kohle ab.

Mit Jodwasserstoff erzeugt der Phosphor Phosphoniumjodid und Phosphorbijodid; mit Bromwasserstoff bei 100—120° Phosphoniumbromid (62); auf Chlorsulfonsäure wirkt er bei 25—30° unter Explosion und Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (63).

Der weisse Phosphor ist ein starkes Gift; die letale Dosis für Erwachsene ist 0·5—0·2.

Ein specifisches Gegengift ist nicht bekannt. Ausser Brechmitteln und einhüllenden Stoffen wie Milch, Mehl etc. wird Terpentinöl empfohlen, welches sich mit dem Phosphor zu der unschädlichen »terpentinphosphorigen Säure $C_{10}H_{15}POH$« verbinden soll (64).

Bei einer Phosphorvergiftung tritt einige Stunden nach dem Genusse des Giftes Entzündung im Magen mit brennendem Schmerz ein, Auftreibung und grosse Empfindlichkeit im Unterleibe, Aufstossen und Erbrechen nach Knoblauch riechender und im Dunkeln leuchtender Massen. Der Sectionsbefund zeigt in der Regel (nicht immer!) (65) entzündete Magenschleimhaut und fettige Degeneration der Leber, der Epithelien der Niere und des Herzfleisches.

Die Phosphorvergiftung hat eine Zerstörung zahlreicher rother Blutkörperchen (66) sowie einen enorm vermehrten Zerfall der stickstoffhaltigen Körpergewebe und in Folge dessen vermehrte Harnausscheidung zur Folge (67); im Harn und in einzelnen Organen finden sich flüchtige, phosphorhaltige Basen und niedere Säuren des Phosphors (68); im noch lebenden Organismus Leucin und Tyrosin (69, 70).

Auch zu chronischer Vergiftung, namentlich bei Arbeitern in Zündholzfabriken, giebt der Phosphor Veranlassung. Die sogen. Phosphornekrose äussert sich durch entzündliche Zahnfleisch anschwellung, Geschwüre im Munde und Zahnschmerz, wobei manchmal die Zähne ausfallen und zuletzt völlige Zerstörung der Kieferknochen eintritt.

Zunächst ganz unbedeutende Phosphorbrandwunden werden zuweilen sehr gefährlich, ja können zum Tode führen. Rasches, sorgfältiges Auswaschen der verletzten Stelle mit verdünnter Chlorkalklösung oder Eau de Javelle wird dagegen empfohlen.

II. Amorpher rother Phosphor.

Wird Stangenphosphor der Einwirkung des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt, so nimmt er rasch äusserlich eine gelbe, rothe bis braunrothe Farbe an. Diese Umwandlung tritt durch Einwirkung des Lichtes immer ein, im Vacuum, wie im luft- oder sonst gaserfüllten Raume; bei Gegenwart von Flüssigkeit, wie im trockenem Zustande (71); auch bei —14°, ja selbst aus Lösungen des farblosen Phosphors in Schwefelkohlenstoff (73), Aether und fetten Oelen scheidet sich die rothe Substanz ab. Das violette Licht übt diese Färbung am stärksten, daher geht das Rothwerden am schnellsten in violetten Gläsern vor sich.

Berzelius (4) erklärte diese Erscheinung als Umwandlung in eine besondere

Modification des Phosphors, obwohl andere die rothe Substanz als ein besonderes Phosphoroxyd ansahen.

E. KOPP (72) erklärte den bei Darstellung von Jodäthyl bleibenden rothen Rückstand für eine besondere Modification des Phosphors, die durch Destillation wieder in die gewöhnliche Form übergehe.

Auch durch Wärme wird die Umwandlung des gewöhnlichen in rothen Phosphor bewirkt (71); und zwar beginnt die Umwandlung bei 215°; im luftverdünnten Raume verlangsamt sie sich und findet bei 393 Millim. Atmosphärendruck überhaupt nicht mehr statt, weil der Siedepunkt unter die zur Umwandlung nöthige Temperatur gesunken ist. Gleichzeitige Lichteinwirkung beschleunigt die Wirkung der Wärme.

Bei 8tägigem Erhitzen auf 260° ist die Umwandlung eine fast vollständige. Durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen auf 300° tritt die Umwandlung des Phosphors schon in wenigen Minuten ein (74, 75).

Wenn gewöhnlicher Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre z. B. in Luft, die durch Verbrennen eines Stückchens Phosphor ihres Sauerstoffs beraubt ist, bei gewöhnlichem Druck 48—60 Stunden lang auf 240—60° erhitzt wird, so setzt sich nach dem Erkalten eine feste Schicht amorphen Phosphors am Boden ab, während darüber ein Gemenge beider Phosphorarten liegt. Durch Wasser von 50—60° schmilzt man die äussere Schicht, giesst sie ab und reinigt die unten haftende Schicht durch Schwefelkohlenstoff oder durch Kochen mit Kalilauge von 1·3 spec. Gew. und Waschen mit salpetersäurehaltigem und dann reinem Wasser vom weissen Phosphor.

Die Schwefelkohlenstofflösung kann man vom rothen Phosphor durch Chlorcalciumlösung von 38—39° B., auf welcher die erstere schwimmt, trennen (76).

Die Elektricität vermag ebenfalls weissen in rothen Phosphor zu verwandeln (77): Man bringt eine geringe Menge Phosphor in eine erwärmte Glasröhre von etwa 25 Centim. Länge und 2 Centim. Durchmesser, an deren Ende die Leitungsdrähte in besonderen Ansätzen angeschmolzen sind, so dass dieselben beim Versuche mindestens 45 Centim. von einander abstehen. Nach dem Versuche sind die Wände mit einer bräunlich rothen, bis ins Goldgelbe spielenden dünnen Schicht von amorphem Phosphor überzogen, die an vielen Stellen die Farben dünner Blättchen zeigt (78).

Nach HITTORF (l. c.) wird die Umwandlung nicht durch die Lichtentwicklung, sondern nur durch die Erhitzung des Phosphordampfes bewirkt.

Wie Wärme, Licht und Elektricität, so wirken auch gewisse chemische Agentien auf Phosphor, z. B. Jod. 1 Atom Jod kann 400 Atome weissen Phosphor umwandeln, wenn man den geschmolzenen Phosphor mit dem Jod vermischt, und dann weiter erhitzt. Bei 100° wird die Masse roth, bei 120—130° scheidet sich ein rothes Pulver ab, bei 160° wird das ganze Produkt fest und explodirt bei 200°, wobei aller Phosphor umgewandelt ist (79). Beim Zugeben des Jods tritt von selbst Wärmeentwicklung ein.

Nach HITTORF findet bei dem Erstarren bei 160° starke Wärmeentwicklung statt.

Amorpher Phosphor wird ferner erhalten (73), wenn man die Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit etwas Jod versetzt, nach dem Verdunsten den Rückstand mit Wasser zersetzt und den abgeschiedenen rothen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff auswäscht. (RÜDORFF hält das Abgeschiedene allerdings nicht für rothen Phosphor, sondern für Wasserstoffphosphor (80).

Auch beim Erhitzen einer Lösung von Jod und überschüssigem Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf 100° entsteht neben Jodphosphor amorpher Phosphor (79).

Aehnlich wie Jod bewirkt auch Selen die Ueberführung des gewöhnlichen in rothen Phosphor.

Der rothe Phosphor wird jetzt fabrikmässig in grösserem Maassstabe hergestellt. Der dazu benutzte Apparat (81) besteht aus einem durch eine Feuerung erhitzten eisernen Kessel, in welchem ein zweiter hängt. Der Raum zwischen beiden ist mit einer Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei erfüllt. Der im Metallbade erhitzte innere Kessel enthält, durch eine Sandschicht getrennt, ein eisernes Gefäss, welches einen Einsatzbehälter von Porzellan aufnimmt Letzterer wird mit Porzellanstücken beschickt und dann das im Sandbade stehende eiserne Gefäss mit einem Deckel verschlossen, welcher den sich entwickelnden Gasen und Dämpfen den Austritt durch ein erwärmtes, in Wasser oder Quecksilber tauchendes Rohr erlaubt. Die Temperatur wird langsam bis auf 260° gesteigert und dann ca. 10 Tage darin erhalten.

COIGNET in Lyon verwendet direkt über der Feuerung stehende Kessel, deren Erhitzung aber sehr sorgfältig mittelst 4 Thermometer überwacht wird (17).

Der so erhaltene rothe Phosphor ist stets noch mit gewöhnlichem verunreinigt und muss vorsichtigt davon befreit werden. Die dazu verwendeten Methoden wurden bereits früher besprochen. Lässt sich das Reactionsgefäss nicht ohne Weiteres leicht aus dem Gefässe herausbringen, so giesst man in dasselbe etwas Schwefelkohlenstoff und senkt es in lauwarmes Wasser; es löst sich dann ab.

Der amorphe Phosphor ist ein glanzloses, scharlach- bis dunkelkarmoisinrothes Pulver, das beim Erwärmen dunkelviolett und beim Kochen mit Kalilauge fast schwarz wird. In Masse erscheint er braunroth, auf dem Bruche eisenschwarz, ist spröde, von muscheligem Bruche und unvollkommenem Metallglanze; sie zeigen keine Spur von Krystallisation. Härte 3·5. Spec. Gew. 2·106 bei 17° (SCHRÖTTER), 2·19 bei 11° (HITTORF); das specifische Gewicht des Pulvers ist bei 10° = 1·964 (SCHRÖTTER); 2·16 (HITTORF) — also grösser als das des gewöhnlichen Phosphors. Dagegen ist die specifische Wärme etwas geringer, nämlich 0·1698 (zwischen 15° und 98°) (82). Das elektrische Leitungsvermögen ist viel grösser als das des gewöhnlichen Phosphors, aber gegen das der Metalle immer noch gering; es beträgt 0·00000123 bei 20°, wenn das des Silbers bei 0° = 100 gesetzt wird (83).

Der amorphe Phosphor ist in zugeschmolzenen Röhren selbst bei Rothglut nicht schmelzbar (74); es bildet sich in den Röhren eine mit der Temperatur wachsende Menge Dampf, bis zu dem Maximum seiner Spannung und Dichte. Dieser verdampfte Phosphor allein wird beim Abkühlen zu gewöhnlichem; die Hauptmenge bleibt unverändert. Dagegen geht er durch Destillation in die gewöhnliche Modification über; die Umwandlung beginnt bei 260° (SCHRÖTTER) (74).

LEMOINE (84) fand, dass der Atmosphärendruck (von·0·05 bis zu 1 Atm). ohne Wirkung auf die Schnelligkeit der Umwandlung sei. Dieselbe ist vor Allem eine Dampftensionserscheinung und hängt von der angewandten Phosphormenge ab. Bei Anwendung von weissem wie rothem Phosphor und einer Temperatur von 440° ergab sich eine Grenze bis etwa 3·6 Grm. Phosphor im Liter.

In allen den für den gewöhnlichen Phosphor verwendbaren Lösungsmitteln ist die amorphe Modification unlöslich; nur siedendes Terpentinöl und andere Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt lösen ein wenig unter Umwandlung in weissen Phosphor.

Der amorphe Phosphor ist geruch- und geschmacklos und nicht giftig (85, 127); er hält sich Jahre lang an trockener Luft, während bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine langsame Oxydation stattfindet, wobei Ozongeruch auftritt und eine saure Flüssigkeit sich bildet (86, 87). Der rothe Phosphor leuchtet an der Luft nicht; erhitzt man ihn in einer Kohlensäureatmosphäre auf 261°, so verwandelt er sich in die farblose Modification und entzündet sich bei Luftzutritt.

Das chemische Verhalten des amorphen Phosphors ist zwar wesentlich das des farblosen, doch reagirt er bedeutend schwerer. Mit Schwefel verbindet er sich erst bei ca. 230°, mit Chlor unter Lichterscheinung erst beim Erhitzen; doch soll er sich in feiner Vertheilung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas entzünden (86). Mit Brom verbindet er sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung; mit Jod ohne dieselbe beim Erhitzen. Chlorwasser und Salpetersäure lösen ihn leichter als gewöhnlichen Phosphor, da er mehr Berührungspunkte bietet. Mit Kalium und Natrium reagirt er schwerer als der farblose Phosphor; mit Ammoniak nicht (88). Durch Kochen mit Kalilauge wird der rothe Phosphor unter Entwicklung von PH_3 gelöst.

Chromsäure, Bleioxyd, Bleisuperoxyd, Mennige, Quecksilberoxyd, Kaliumbichromat und Silberoxyd entzünden rothen Phosphor beim Zusammenreiben; ebenso Braunstein und Kupferoxyd beim Erhitzen. Ein Gemenge von amorphem Phosphor und Salpeter brennt beim Erhitzen ruhig ab; ein Gemenge mit chlorsaurem Kali verpufft unter Feuererscheinung äusserst heftig durch Schlag wie Reibung; weit mässiger und erst bei der Schmelztemperatur des Salzes tritt die Detonation beim Erhitzen des Gemenges ein.

Beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure, $SO_2(OH)Cl$, entsteht Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd (neben wenig Phosphoroxychlorid?) (89). Dagegen reagirt Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, äusserst heftig mit rothem Phosphor unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphortrichlorid.

Die Entzündungstemperatur des amorphen Phosphors liegt über 225° (Hittorf), bei 260° (Schrötter), doch tritt erst bei 300° vollständige Verbrennung ein.

Bei der Umwandlung des weissen in rothen Phosphor werden 28246 Cal. entwickelt (90).

Beim Erhitzen der gewöhnlichen Modification des Phosphors nimmt derselbe zunächst das Spannungsmaximum an, welches der beobachteten Temperatur entspricht; während der Bildung des rothen Phosphors nimmt diese Spannung allmählich regelmässig ab, bis zu einem constanten Werthe, welcher die Spannung der Transformation bei der nämlichen Temperatur darstellt. Die folgende Tabelle zeigt die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten beiden Spannungen (91):

Temperatur	Spannungsmaximum in Atmosphären	Transformationsspannung in Atmosphären
360°	3·2	0·12
410°	7·5	1·75
487°	—	6·80
494°	18·0	—
503°	21·9	—
510°	—	10·80
511°	26·[illegible]	—
531°	—	31·00
550°	—	31·00
577°	—	56·00

III. Krystallisirter metallischer Phosphor.

Beim Erhitzen mit rothem Phosphor in luftleeren, schwer schmelzbaren Glasröhren auf 447° (in Schwefeldampf) erhielt HITTORF (74) eine compakte, violett-schwarze Masse mit muschelförmigem Bruch und durchscheinenden Rändern, in deren Höhlungen mikroskopische, rothe Krystalle eingebettet waren.

Diese dritte Modification des Phosphors erhielt HITTORF auch durch Lösen von weissem Phosphor in schmelzendem Blei, aus dem sie beim Abkühlen sich ausschied.

Der Versuch wird folgendermaassen ausgeführt: Man schmilzt eine weite starke, schwer schmelzbare Glasröhre an einem Ende zu, füllt sie zu $\frac{1}{4}$ mit gewöhnlichem Phosphor und dann voll mit Bleistücken; dann zieht man das offene Ende etwas aus, pumpt die Röhre mit der Luftpumpe aus und schmilzt sie zu. Darauf wird sie, in gebrannter Magnesia eingebettet, in einem eisernen, an beiden Enden verschlossenen Rohre 8—10 Stunden lang mittelst BUNSEN'scher Brenner erhitzt. Nach dem Erkalten zeigen sich auf dem Blei stark metallglänzende, dunkle, an der Luft unveränderliche Phosphorkrystalle.

Durch Lösen des Bleies in verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·1, was am geeignetsten in einem feinlöcherigen, in die Säure tauchenden Porzellansieb geschieht, werden die Krystalle isolirt, indessen nie völlig bleifrei erhalten.

Diese Modification des Phosphors, die HITTORF »krystallisirten, metallischen Phosphor« (im Gegensatz zu amorphem, metallischem Phosphor, worunter er den rothen versteht) nennt, bildet (aus Blei) lange, schwarze, wie Tulpenblätter gebogene dünne Rhomboëder, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Sein specifisches Gewicht ist 2·34 bei 15·5°; das Atomvolumen demnach $\frac{31}{2\cdot34} = 13\cdot25$, d. i. genau so gross wie das des Arsens.

Nach TROOST und HAUTEFEUILLE (92) ändert sich die Dichte und die Verbrennungswärme des rothen Phosphors continuirlich mit der Temperatur der Bereitung und erst der auf 580° erhitzte in rubinrothen Krystallen ausgeschiedene rothe Phosphor besitzt die Eigenschaften einer besonderen Species, die das obige specifische Gewicht zeigt und von der 1 Grm. bei der Verbrennung 5272 Cal. giebt.

Der krystallisirte, metallische Phosphor ist weniger flüchtig als der amorphe; in einer Röhre eingeschlossen, zeigten sich erst bei 358° Tröpfchen von gewöhnlichem Phosphor.

Ausser den drei beschriebenen Modificationen des Phosphors hat man noch eine gelbe und eine schwarze unterschieden:

THENARD hat die Beobachtung gemacht (4), dass geschmolzener und plötzlich abgekühlter Phosphor schwarz wird. REGNAULT bestätigte diese Erfahrung mit dem Bemerken, die Erscheinung trete nur bei reinem, mehrmals destillirtem Phosphor ein. Auch BLONDLOT erhielt diese Modification, am besten bei langsamem Abkühlen; die bei 44° farblos erstarrte Masse werde bei 45° plötzlich schwarz (93). Später führt BLONDLOT aus, der schwarze Phosphor bilde sich manchmal nur bei der Destillation mit einer Spur Quecksilber oder bei mehrstündigem Erhitzen damit unter Wasser auf 100° (94). Durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff werde der überschüssige Phosphor und durch mehrfaches Destilliren alles Quecksilber entfernt.

Nach E. RITTER rührt die schwarze Farbe von Phosphorarsen PAs_2 her, das in Schwefelkohlenstoff unlöslich, zurückbleibt (95); aus reinem Phosphor gelang es ihm nicht, schwarzen darzustellen, wohl aber leicht, wenn er den Phosphor vor der Destillation mit einer Lösung von arseniger oder Arsen-Säure behandelt hatte.

BLONDLOT (96) seinerseits konnte auf diese Weise keinen schwarzen Phosphor darstellen.

E. REICHARDT (97) konnte in ohne erkennbare Ursache in die schwarze Modification übergegangenem Phosphor kein Arsen auffinden.

P. Thénard hat neuerdings beim Umschmelzen Schwärzung eines Phosphors beobachtet (98).

Die gelbe Modification des Phosphors soll entstehen, wenn man ihn frisch geschmolzen unter Wasser aufbewahrt (99).

Das Atomgewicht des Phosphors (4) bestimmte Lavoisier zu 28, Davy zu 26·2; Thompson 24·5 (später 32·9); V. Rose 35. Berzelius berechnete es aus der Menge Silbers und Goldes, die durch Phosphor aus den Salzlösungen gefällt wird, zu 31·35. — Pelouse bestimmte den Chlorgehalt des Phosphortrichlorids und berechnete daraus P = 32. — Aus dem bei der Verbrennung von amorphem Phosphor in Sauerstoff entstehenden Phosphorpentoxyd bestimmte Schrötter (100) in zehn Versuchen 30·9358 bis 31·06 (101), also im Mittel 31·027. — Dumas fand das Atomgewicht durch Analyse des Phosphorchlorürs zwischen 31·09 und 31·00 liegend, d. i. im Mittel 31·05 oder auf Ag = 107·66 bezogen 30·96 (102). — Clarke (103) berechnete 30·958 auf H = 1; oder 31·029 auf O = 16 bezogen.

In seinen Verbindungen tritt der Phosphor drei- oder fünfwerthig auf. Beweise für die Fünfwerthigkeit liefern die Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids durch Kurtz (104) und des Phosphorpentafluorids durch Thorpe (105); ferner die von Michaelis und Link dargestellten Phosphoniumverbindungen.

Wichelhaus (106) suchte durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Aethoxylphosphorchlorür, $PCl_2 \cdot OC_2H_5$, die Trivalenz zu beweisen, seine Schlüsse sind indess von Geuther und Michaelis widerlegt (107).

Goldschmidt (108) wies darauf hin, dass viele Metalle wie Zink, Aluminium, Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Quecksilber, Zinn, Platin, ferner Arsen und Schwefel, aus Phosphorpentachlorid leicht zwei Cl-Atome herausnehmen, ebenso wie sie dem Phosphoroxychlorid das Sauerstoffatom entziehen. Dass der Phosphor im Pentachlorid fünfwerthig und eine richtige Atomverbindung ist, ergiebt sich daraus, dass das Pentachlorid auf Platin bei niedrigerer Temperatur einwirkt als freies Chlor und die Verbindung $PtCl_2 \cdot PCl_3$, erzeugt.

Verwendung des Phosphors: Der giftige Phosphor wird vielfach in Form von Phosphorpasten, Phosphormehlbrei zum Vertilgen von Ratten und Mäusen angewandt.

Eine wichtige Rolle spielt der Phosphor in der Metallurgie; viele Metalle enthalten kleine Mengen von Phosphor, welcher die Qualität des Metalls sehr beeinflusst. Während ein Phosphorgehalt das Eisen, den Stahl etc. verschlechtert, indem er die Metalle brüchig macht, werden beispielsweise bei Bronzen durch Phosphorzusatz denselben werthvolle Eigenschaften beigelegt.

Der rothe Phosphor findet im Laberatorium vielfach Anwendung zur Darstellung von Brom- und Jodwasserstoff, Brom- und Jodalkylen; zu Reductionen etc.

Die ausgedehnteste Verwendung findet sowohl der weisse wie der rothe Phosphor zur Fabrikation der Zündhölzer.

Dazu werden zunächst längere Hölzchen (Dräthe) aus völlig astfreien Scheiten weichen Holzes, meistens Fichten- oder Tannenholz, hergestellt; diese werden dann getrocknet und bundweise in Stücke der gewünschten Länge geschnitten. Diese Hölzchen legt man auf schmale Brettchen mit je 50 rinnenförmigen Vertiefungen und schraubt 20 solcher übereinander gelegter Brettchen zusammen. Nachdem die Spitzen der Hölzchen durch vorsichtiges Aufstossen auf eine glatte Fläche in eine Ebene gebracht sind, taucht man dieselben in geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenes Paraffin und darauf in die Zündmasse.

Die Zündmasse wird nun in verschiedener Weise hergestellt. Stets gehört dazu weisser

Phosphor, der mittelst eines Quirls bei einer seinen Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur in concentrirter Leim- oder arabischen Gummilösung vertheilt wird. Die Zusätze waren anfangs erdige, namentlich rauhe, die Reibung vermehrende Substanzen, wie geschlemmte Kreide, gepulverter Bimmstein neben verschiedenen Farbstoffen wie Zinnober, Umbra, Russ etc. Eine so bereitete Zündmasse brennt ruhig auf Kosten des Sauerstoffs der Luft ab, wenn sie durch Reibung entzündet ist. Später wandte man Sauerstoff abgebende Körper wie Braunstein, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, und jetzt vorzugsweise ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Bleinitrat, das man durch Zersetzen von Mennige mit Salpetersäure herstellt, an, welche nun die Verbrennung des Phosphors bewirken. Bisweilen giebt man der Zündmasse der Hölzchen noch einen vor Feuchtigkeit und Oxydation schützenden Ueberzug, indem man sie in eine alkoholische Harzlösung taucht oder sie einen Augenblick der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, wodurch ein Hauch metallglänzenden Schwefelbleies entsteht.

Die sogen. schwedischen Zündhölzer enthalten in ihren Köpfchen keinen Phosphor, sondern ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Mennige oder Schwefelantimon. Diese Hölzchen entzünden sich leicht an einer Fläche, welche mit amorphem Phosphor oder einem Gemisch aus diesem und Schwefelantimon bestrichen ist. Ist ihr Gehalt an Kaliumchlorat und Schwefelantimon nicht zu unbedeutend, so lassen sich die Hölzchen auch an einer glatten Papier- oder Glasfläche entzünden.

Nachweis des Phosphors bei Vergiftungsfällen: Bei der leichten Zugänglichkeit phosphorhaltiger Substanzen sind Phosphor-Vergiftungen nicht selten. Die quantitative Bestimmung des Phosphors wird, wenn derselbe als solcher oder als Phosphormetall vorliegt, durch Oxydation zu Phosphorsäure und Abscheidung derselben (s. dort) ausgeführt.

Der Nachweis einer acuten Phosphorvergiftung ist, wofern der Phosphor in der Leiche sich nicht schon zu Phosphorsäure oxydirt hat, in der Regel leicht zu führen. Liegt die Leiche schon längere Zeit in der Erde, so ist der Nachweis einer Phosphorvergiftung überhaupt nicht mehr zu erbringen, da Phosphorsäure ja ein normaler Bestandtheil des Organismus ist.

Bei Anwesenheit von Phosphor als solchem geben die Vorproben bereits treffliche Aufklärung.

Wird eine Probe des Untersuchungsobjektes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so stösst sie den eigenthümlichen Phosphorgeruch aus und leuchtet bei gelindem Erwärmen im Dunkeln.

Bringt man dieselbe Probe in einen Kolben oder Becherglas, in welches ein mit Silbernitrat- und ein mit alkalischer Bleilösung getränkter Papierstreifen gehängt ist, so zeigt eine Schwärzung des Silberpapiers bei längerem Stehen (12—24 Stunden) in der Kälte oder nach kurzem mässigem Erwärmen die Gegenwart von Phosphor an. Wird gleichzeitig das Bleipapier geschwärzt, so ist das Resultat unsicher, da die Schwärzung von Schwefelsilber (durch Schwefelwasserstoff) etc. herrühren kann (109).

Der sicherste Nachweis geschieht nach dem Verfahren von MITSCHERLICH (110):

Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Untersuchungsobjekt wird event. mit Wasser verdünnt und mit einem langen, zweimal rechtwinklig gebogenen Aufsatzrohre verbunden. Der kurze Schenkel desselben endet in einem senkrechten LIEBICH'schen Kühler, unter dessen Destillationsrohr eine Vorlage sich befindet. Der Kolbeninhalt wird nun erhitzt, am geeignetsten durch ein Paraffin- oder Chlorcalciumbad, oder auch, bei starkem Stossen, durch Einleiten von Wasserdampf. Ist der Kolbeninhalt in die Nähe der Siedetemperatur gekommen, so beginnt in dem Aufsatzrohre ein intensives Leuchten, das durch die ganze

Röhre fortschreitet und am oberen Ende des Kühlers nahezu stationär bleibt oder langsam auf- und niedersteigt. Das Leuchten rührt her von mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigendem, und sich zu phosphoriger Säure oxydirendem Phosphor.

FRESENIUS und NEUBAUER (111) erhielten dieses charakterische Leuchten noch bei 1 Milligrm. Phosphor in 200 000 facher Verdünnung.

Allerdings ist auch diese Methode nicht immer anwendbar. Das Leuchten des Phosphors kann durch eine Reihe Substanzen (s. o.) verhindert werden. Sind diese leicht flüchtig, wie Alkohol, Aether, so tritt das Leuchten erst nach einiger Zeit, wenn nämlich diese Körper überdestillirt sind, ein. Ausser den bereits früher erwähnten Substanzen verhindern Butterfett, lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, sowie Bleisulfat und Chlorsilber das Leuchten; denselben Effekt rufen einige Fäulnissprodukte des thierischen Körpers, auch Kreosot, Schwefelwasserstoff und Phenol hervor (112). —

Sobald einige Gramm Flüssigkeit überdestillirt sind, wird die Vorlage gewechselt. Das zuerst übergegangene Destillat ist auf Alkohol, Aether, Blausäure, Chloroform etc. zu prüfen, falls die Untersuchung darauf Rücksicht zu nehmen hat. Im Destillate sind häufig Phosphorkügelchen zu finden, selbst wenn eine minimale Phosphormenge vorhanden war: Von je 1·5—2 Milligrm. Phosphor erhielt man, wenn der Kolben nicht unnöthig gross war, 1 Milligrm. in Kügelchen (113). Zur quantitativen Bestimmung wird das Destillat mit Chlorwasser oxydirt und die Phosphorsäure bestimmt.

Die bei der Destillation sich vollziehende Oxydation des Phosphors erschwert seine quantitative Bestimmung; deshalb hat SCHEERER vorgeschlagen, zu dem angesäuerten Untersuchungsobjekt etwas Kalkspath in kleinen Stücken zuzusetzen und so die Destillation im Kohlensäurestrome vorzunehmen; das Leuchten soll dann erst durch Schütteln des Destillates mit Luft hervorgerufen werden (112). Diese Abänderung der Methode ist wohl rationell, beeinträchtigt aber das Charakteristische derselben wesentlich.

Dass diese Versuche im Dunkeln ausgeführt werden müssen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Sehr empfindlich ist das von DUCART (114) und BLONDLOT (115) angegebene Verfahren zum Nachweise von Phosphor, welches auf der Ueberführung desselben in Phosphorsilber und Erzeugung des grünen Lichtkegels in der Wasserstoffflamme beruht (s. o.).

Der Versuch wird folgendermaassen ausgeführt: Die zu untersuchende Masse wird mit Wasser in einen Kolben gespült, dessen Stopfen doppelt durchbohrt ist. Durch die eine bis zum Boden reichende Glasröhre wird gewaschenes Kohlendioxyd geleitet, während die andere dicht unter dem Stopfen endigende Röhre die Dämpfe in zwei kleine, mit einander verbundene WOULFF'sche Flaschen führt, die mit verdünnter, neutraler Silbernitratlösung gefüllt sind. Ist die Luft aus dem Kolben verdrängt, so erwärmt man denselben auf dem Wasserbade und setzt das Durchleiten des Kohlendioxyds einige Stunden fort. — In vielen Fällen entsteht in der Silberlösung auch bei Abwesenheit von Phosphor ein dunkler Niederschlag, der von reducirenden Gasen und Dämpfen, von Schwefelwasserstoff u. s. w. herrühren kann. — Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit wenig destillirtem Wasser in einen Apparat gespült, in dem aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure mit bläulich-grauer Flamme brennender Wasserstoff entwickelt wird. War der Niederschlag phosphorhaltig, so wird nunmehr nach wenigen Augenblicken der innere Kegel der Wasserstoffflamme smaragdgrün erscheinen.

Die über dem Silberniederschlage befindlich gewesene abfiltrirte Flüssigkeit enthält, im

Falle Phosphor zugegen war, Phosphorsäure neben Silbernitrat. Nach dem Ausfällen des Silber durch Salzsäure kann die Phosphorsäure nachgewiesen und bestimmt werden.

DALMON und NEUBAUER (116, 117) lassen Wasserstoff durch die Untersuchungsmasse streichen und entzünden das Gas direkt.

Doch auch diese höchst empfindliche Methode wird in ihrem Werthe dadurch beeinträchtigt, dass (118) faulende, thierische Substanzen, wie Harn, Eiweiss, ja selbst in Alkohol aufbewahrte Leichentheile (125), mit Wasserdampf flüchtige Phosphorverbindungen enthalten können, welche mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff bilden und somit die obigen Silber- und Flammenreactionen auch dann geben, wenn ihnen von aussen kein Phosphor zugeführt ist.

Ein älteres Verfahren, Phosphor in toxikologischen Fällen nachzuweisen (119), beruht auf der Eigenschaft des Schwefels, ihn aus phosphorhaltigen Massen auszuziehen: Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Untersuchungsobjekt wird mit einigen Schwefelstücken zum Sieden erhitzt Nach halbstündigem Kochen lässt man erkalten und erwärmt die herausgelesenen Schwefelstücke im Dunkeln auf dem Wasserbade, wobei sie, wenn Phosphor zugegen war, leuchten.

Die beim Auflösen der Schwefelstückchen in rauchender Salpetersäure entstehende Flüssigkeit zeigt die Reactionen der Phosphorsäure (120).

JOHN (121) schlägt vor, das feuchte Objekt an der Luft, zuletzt in gelinder Wärme auszutrocknen, wobei das Leuchten sehr intensiv werde; C. LINTNER (122) schlägt durch kochende Kupfervitriollösung Phosphorkupfer nieder, welches, mit Cyankalium bestreut, Phosphorwasserstoff entwickelt (123, 124).

Im Falle kein freier Phosphor nachgewiesen werden könnte, ist noch auf phosphorige Säure zu prüfen, die durch seine Oxydation gebildet worden sein kann. Zu dem Zwecke (111) wird das Untersuchungsobjekt mit Wasser extrahirt und der Auszug in einen Wasserstoffentwicklungsapparat (s. o.) gebracht. Das entweichende Gas wird durch neutrale Silberlösung geleitet, worauf man den event. entstandenen Niederschlag wie oben auf Flammenreaction prüft.

Die phosphorige Säure wird durch den nascirenden Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff reducirt, welcher die Silberlösung fällt (Phosphorsäure wird nicht reducirt).

Phosphorwasserstoff.*) Der Phosphor bildet mit Wasserstoff drei Verbindungen: 1. gasförmigen Phosphorwasserstoff, PH_3, der dem Ammoniak entspricht; 2. flüssigen Phosphorwasserstoff, P_2H_4, und 3. festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2.

*) 1) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. chim. 21, pag. 202. 2) GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chem. I. 2, pag. 138. 3) FRESENIUS, Zeitschr. anal. Chem. 6, pag. 203; cf. HERAPAT, Pharm. J. Frans. 7, pag. 57. 4) DUSART, Compt. rend. 43, pag. 1126. 5) H. ROSE, POGG. Ann. 6, pag. 199; 8, pag. 191; 14, pag. 183; 24, pag. 109 u. 295; 32, pag. 467; 46, pag. 633. 6) GROTTHUS, Ann. chim. 64, pag. 32. 7) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163 8) SCHWARZ, DINGL. pol. Journ. 191, pag. 396. 9) GROVE, Chem. soc. Journ. (2) 1, pag. 263. 10) GAUTIER u. ETARD, compt. rend. 94. pag. 1357. 11) DYBROWSKY, Jahrb. 1866, pag. 735. 12) LEEDS, Ber. 1879, pag. 1834 u. 2131. 13) A. W. HOFMANN, Ber. 1871, pag. 200. MESSINGER und ENGELS, Ber. 21, pag. 326. 14) Chem. News 34, pag. 14; Jahresber. 1876, pag. 197. 15) RAMMELSBERG, Ber. 1873, pag. 88. 16) cf. LANDOLT, Ann. Chem. 116, pag. 193. 17) BONET Y BONFIL, Journ. pr. chem. 54, pag. 247. 18) F. JONES, Chem. Soc. J. 1876, 1, pag. 641. 19) WINKLER. Ann. Phys. 111, pag. 443. 20) MERZ u. WEITH, Ber. 1880, pag. 718. 21) BUFF u. HOFFMANN, Ann. Chem. 113, pag. 129. 22) HOFMANN, Ber. 1871, pag. 243 23) KULISCH, Ann. Chem. 232, pag. 327. 24) POLECK u. THÜMMEL, Ber. 1883, pag. 2442. 25) ASHAN, Chem. Ztg. 10, pag. 82 u. 102. 26) GAVAZZI, Ber. 1883, pag. 2279. 27) JONES, Chem. News 37, pag. 36. 28) RIBAU, Compt. rend. 88, pag. 581; Bull. soc. chim. (2) 31,

1. Phosporwasserstoffgas (2), Phosphortrihydrür, Phosphin, PH_3, wurde im Jahre 1783 von GENGEMBRE entdeckt; es kann nicht durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Phosphor dargestellt werden (1, 4), bildet sich aber durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure; wogegen Phosphorsäure nicht reducirt wird (2, 3).

Phosphorwasserstoffgas bildet sich ferner beim Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure (2), beim Kochen von Phosphor mit Kalilauge (5, 6), bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Phosphorcalcium, beim Erhitzen von Phosphor mit syrupdicker Phosphorsäure, mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff (7), bei der Zersetzung von Phosphorzink (8) mit verdünnten Säuren oder siedender Kalilauge, sowie aus Phosphorkupfer, Cyankalium und wenig 80 proc. Alkohol (2). Auch durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf feuchten, geschmolzenen Phosphor entsteht etwas Phosphorwasserstoffgas (9). Desgleichen bei der Fäulniss von Fleisch in geschlossenen Behältern (10); auch beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser auf 200° (7), sogar schon bei längerem Erwärmen damit, sowie mit Magensaft oder Blut auf 35—41° (11). In einer Kohlensäureatmosphäre erzeugt feuchter Phosphor PH_3, ohne das Kohlendioxyd zu reduciren (12).

Darstellung: Man erhitzt in einem kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in 80 proc. Alkohol und leitet das entweichende Gas durch eine kleine Waschflasche oder eine Chlorcalciumröhre, um die Alkoholdämpfe zurückzuhalten und fängt es dann über Wasser auf.

Bei Anwendung von wässeriger Kalilauge entsteht ein an der Luft sich von selbst entzündendes Gas.

Zur Demonstration dieser Erscheinung wird ein kleiner Kolben zur Hälfte mit concentrirter Kali- oder Natronlauge gefüllt, mehrere Stückchen Phosphor hineingeworfen, dann der mit Gasleitungsröhren versehene Kork aufgesetzt und nun alle Luft durch einen raschen Strom Wasserstoff verdrängt. Darauf wird der Wasserstoffapparat geschlossen und das Kölbchen erhitzt; das entweichende Gas wird durch das Ableitungsrohr durch laues Wasser geleitet; jede Gasblase entzündet sich an der Luft und das Verbrennungsprodukt bildet höchst regelmässige, immer grösser werdende weisse, dicke Ringe, deren einzelne Theilchen in fortwährender Rotation begriffen sind.

Statt die Luft aus dem Kölbchen durch Wasserstoff zu verdrängen, kann man auch so verfahren, dass man das Kölbchen bis in den Hals hinein mit Kalilauge füllt und nun zuerst offen einige Zeit kocht; im geschlossenen Gefässe explodirt ein Gemenge von Phosphorwasserstoff und Luft äusserst heftig.

---

pag. 385; Jahresber. 1879, pag. 224. 29) BRILLANT, Arch. exp. Pathol. u. Pharmathol. 15, pag. 439. 30) OGIER, Compt. rend. 87, pag. 210. 31) OGIER, Bull. soc. chim. (2) 32, pag. 483. 32) DARMSTÄDTER u. HENNINGER, Ber. 1870, pag. 179. 33) ROSE, Ann. Phys. 24, pag. 151; 46, pag. 636; cf. LEVERRIER, Ann. chim. phys. 60, pag. 192. 34) BINEAU, Ann. chim. phys. 68, pag. 431. 35) SERULLAS, SCHWEIGGER's J. 64, pag. 238. 36) OGIER, Ber. 1879, pag. 2379. 37) DAMOISEAU, Compt. rend. 91, pag. 883. 38) HOUTON u. LABILLARDIÈRE, Ann. chim. phys. 6, pag. 304; BAEYER, Ann. Chem. 155, pag. 266. 39) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. 103, pag. 355; Ber. 1873, pag. 286. 40) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163; Jahresber. 1864, pag. 139. 41) LISSENKO, Ber. 9, pag. 1313. 42) OGIER, Jahresber. 1881, pag. 1126. 43) DE WILDE, Ber. 1883, pag. 217; Bull. acad. belg. (3) 3, pag. 774. 44) CAILLETET und BORDET, Compt. rend. 95, pag. 58. 45) THÉNARD, Ann. chim. phys. (3) 14, pag. 5; Ann. Chem. 55, pag. 27. 45a) GATTERMANN u. HAUSKNECHT, Ber. 23, pag. 1174. 46) BRÖSELER. Ber. 1881, pag. 1757; cf. DUMAS, Ann. chim. phys. 31, pag. 135. 47) A. W. HOFMANN, Ber. 1874, pag. 531. 48) MAGNUS, POGG. Ann. 17, pag. 527. 49) RÜDORFF, POGG. Ann. 128, pag. 463; cf. HITTORF, Ann. Phys. 126, pag. 193. 50) OGIER, Compt. rend. 89, pag. 707; Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 5. 51) JANSSEN, Repert. chim. appl. 3, pag. 393.

Das mittelst mässig concentrirter Kalilauge erhaltene Gas enthält nur 15 § PH_3; das mittelst concentrirter Lauge dargestellte 30—35 Volumprocente und das mit alkoholischer Kalilauge erhaltene 45 Volumprocente PH_3; der Rest des Gases ist Wasserstoff, herrührend von der Zersetzung des als Nebenprodukt entstehenden unterphosphorigsauren Salzes (13).

Wenn man statt Kalilauge Kalkmilch oder angefeuchtetes Kalkhydrat verwendet, wird der Gehalt an PH_3 erhöht; ganz reines Phosphorwasserstoffgas soll entstehen bei der Anwendung einer Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol (14).

Am reinsten erhält man das Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium (s. u.): Man bringt dasselbe in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäss, dessen doppelt durchbohrter Kautschukstopfen ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Entbindungsröhre trägt. Lässt man nun aus der Kugelröhre tropfenweise Kalilauge auf das Phosphonium fliessen, so erhält man ohne jede Erwärmung einen ganz regelmässigen Strom von PH_3, den man beliebig reguliren kann. Aus 7·3 Grm. Phosphonium erhält man ca. 1 Liter PH_3. Dasselbe entzündet sich nicht von selbst (13), doch kann, wenn die Kalilauge nicht langsam genug zugesetzt wird, etwas selbstentzündliches Gas entstehen (15).

Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas wird ferner erhalten bei der Zersetzung der Verbindungen des Phosphors mit den Alkali- oder Erdalkalimetallen durch Wasser; bei der Zerlegung von Phosphor-Zink, -Zinn, -Eisen durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure; aus Phosphor und Alkali- oder Erdalkalilösungen oder Zinkhydroxyd und Eisenhydroxydul; aus Phosphorkupfer und Cyankaliumlösung.

Das Gas verliert die Selbstentzündlichkeit durch Einwirkung des Sonnenlichtes, auch wenn man es durch ein auf —10° abgekühltes U-rohr leitet etc. Die Selbstentzündlichkeit wird wiederhergestellt, wenn der Wasserstoff mit $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ Salpetrigsäuregas vermischt wird. Reine Salpetersäure ist nach dieser Richtung hin ohne Einwirkung, dagegen wirkt sie, sobald ihr 1—2 Tropfen rothe, rauchende Salpetersäure zugemischt werden.

Als Ursache der Selbentzündlichkeit wird jetzt fast ganz allgemein eine Beimischung von flüssigem Phosphorwasserstoff angesehen (s. dagegen 17); schon ein Gehalt von $\frac{1}{500}$ seines Gewichtes an diesem, bewirkt Selbstentzündung des Gases an der Luft oder in Sauerstoff; desgleichen zeigt das Gas bei allen Bildungsweisen, bei denen flüssiger Phosphorwasserstoff entsteht, die Selbstentzündlichkeit.

Das reine Gas entzündet sich bei etwa 149° an der Luft; mit reinem Sauerstoff lässt es sich mischen, ohne dass Entzündung erfolgt; wird jedoch eine solche Mischung plötzlich unter verminderten Druck gebracht, so explodirt sie. Nach einigen Stunden tritt allerdings auch bei gewöhnlichem Druck die Verpuffung stets von selbst ein; auch findet eine langsame Verbrennung zuvor statt und das selbstentzündliche Gas verliert diese Eigenschaft, wenn es über Wasser aufgehoben wird.

Lässt man Blasen von Phosphorwasserstoffgas in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss treten, so verbrennen sie unter lauter Explosion zu Chlorwasserstoff und Chlorphosphor. Mit Kohlendioxyd verdünntes Chlorgas bewirkt, in geringer Menge dem Phosphorwasserstoff zugesetzt, Ausscheidung von festem Phosphorwasserstoff.

Ebenso bewirken Brom und Jod Zersetzung, letzteres bildet bei geringem Erwärmen Jodphosphonium.

Mit Schwefel bildet Phosphorwasserstoffgas in der Wärme Schwefelphosphor und Schwefelwasserstoff (18). Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, unterchlorigsaures Calcium, Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäure, Phosphorchlorür, Phosphorchlorid, Phosphorbromür, Chlorwasser, Antimonchlorid, Arsensäure, sowie viele Oxyde

der Schwermetalle und deren Salzlösungen, Kalium, Zink, Eisen, Kupfer und Antimon zerlegen das Phosphorwasserstoffgas ebenfalls (2). Die Salze der Alkali-Erdalkali- und Erdmetalle zersetzen das Gas unter Bildung von unterphosphorig- und phosphorigsauren Salzen (19).

Wird in die Flamme des Phosphorwasserstoffs ein kalter Gegenstand gebracht, so setzen sich in Folge unvollständiger Verbrennung gelbe bis braunrothe Flocken von amorphem Phosphor an jenem ab; beim Hindurchleiten des Gases durch eine glühende Röhre setzt sich ein glänzender Ueberzug in letzterer ab (20).

Das Phosphorwasserstoffgas zerfällt sowohl durch Erhitzen mittelst einer elektrisch glühenden Spirale wie durch den Inductionsfunken in seine Bestandtheile, Phosphor und Wasserstoff, und zwar so, dass genau das Anderthalbfache des ursprünglichen Volumens bleibt (21).

Die Spaltung erfolgt mit grösster Leichtigkeit und Präcision. Schon der erste überspringende Funke bewirkt die Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich als dichter Ueberzug an den Wänden der Glasröhre anlegt. Nach Verlauf von 5—6 Minuten sind 20 Cbcm. Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt, an ihrer Stelle enthält das Eudiometer 30 Cbcm. Wasserstoff. Da ein Theil des ausgeschiedenen Phosphors sich mit den weissglühenden Platinspitzen zu einer spröden, silberweissen, leicht schmelzbaren Legirung vereinigt, so empfiehlt es sich, das gewöhnliche Vorlesungseudiometer etwas zu modificiren (22): Ungefähr 5—6 Centim. von der Wölbung des Eudiometers werden zwei kurze, enge Ansatzröhren eingeschmolzen, welche rechtwinklig zur Axe der Röhre einander gegenüberstehen. An den Enden dieser Röhren sind kleine Stahlklappen aufgekittet, auf welche Schlussschrauben von Stahl mit Hilfe von Lederscheiben luftdicht aufpassen. Nach innen endigen diese Schlussschrauben in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhren möglichst erfüllen, und die Stifte endlich tragen starke, in das Eudiometer hineinragende Platindrähte; die Köpfe der Schrauben tragen Oesen zur Verbindung mit den Leitungsdrähten des Inductionsapparates. Bei der Ausführung des Versuches werden die Kohlenpole mittelst feinen Platindrahtes an die dicken Platindrähte befestigt, die Schrauben in den Kappen der Ansatzröhren eingeschraubt und die U-röhre mit Quecksilber gefüllt. Dadurch, dass man das Metall einige Male unten ausfliessen lässt, gelingt es leicht Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenspitzen und den Glasröhren zurückgehalten worden sind, zu entfernen.

Während das Phosphorwasserstoffgas von den Lösungen der Leichtmetalle nicht (23) verändert wird, zerlegen es die Salzlösungen der Schwermetalle, wobei Reduction zu Metallen oder Bildung von Phosphormetallen eintritt: Mit Silbernitrat erzeugt es eine gelbe Verbindung, ($Ag_3P \cdot 3AgNO_3$?), dann schwarzes Phosphorsilber (24).

Setzt man Papier, das mit Silberlösung beschrieben ist, der Einwirkung des Gases aus, so werden die Schriftzüge augenblicklich schwarz. In gleicher Weise kann man Gypsformen, die mit Silberlösung bestrichen sind, für die Galvanoplastik leitend machen.

Ebenso wird Goldchlorid reducirt. Die Lösungen der Chloride des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers und Chroms werden zerlegt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphormetall resp. Phosphor und Metall. Quecksilberchlorid giebt eine gelbe, aus Phosphorquecksilber-Quecksilberchlorid bestehende Verbindung (2); nach Ashan (25) eine gelbe Verbindung $3Hg_3P_2 \cdot 7HgCl_2$, eine rothe, $4Hg_3P_2 \cdot 5HgCl_2$, und eine braune, $Hg_3P_2 \cdot HgCl_2$, von denen die beiden letzteren sich bei Luftzutritt rasch zerlegen. Platinchlorid erzeugt die gelbe Verbindung $Pt + PH_2$, Arsentrioxyd Phosphorarsen, AsP (26).

Kaliumpermanganatlösung wird durch PH_3 nach folgenden Gleichungen reducirt (27):

$$\text{I. } 6KMnO_4 + 4PH_3 = 3Mn_2O_3 + 2K_2HPO_3 + 2KH_2PO_3 + 3H_2O,$$

$$\text{II. } 2KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O \text{ (cf. 26).}$$

Salzsaure Kupferchlorürlösung absorbirt Phosphorwasserstoffgas lebhaft, wobei sich eine später wieder verschwindende weisse Krystallmasse, $Cu_2Cl_2 \cdot 2PH_3$, abscheidet; dieselbe ist sehr zersetzlich; beim Erwärmen oder bei Wasserzusatz zerfällt sie in PH_3, Chlorwasserstoff und Kupferphosphor P_2Cu_6 (28). Bei weiterem Durchleiten von Phosphorwasserstoff verflüssigen sich die Krystalle und gehen in die Verbindung $Cu_2Cl_2 \cdot 4PH_3$(?) über, welche ihrerseits in einem indifferenten Gasstrom unter Verlust von PH_3 in die Krystallmasse und schliesslich in Kupferchlorür übergeht.

Durch dieses Verhalten des Phosphorwasserstoffgases hat man ein Mittel zu seiner Reindarstellung sowie zu seiner Bestimmung in Gasgemengen.

Auch von Chlorkalklösung wird Phosphorwasserstoffgas vollständig absorbirt, so dass auch sie zur Erkennung von beigemengten Gasen (H) benutzt werden kann.

Der Phosphorwasserstoff, PH_3, bildet ein farbloses, höchst unangenehm knoblauchartig riechendes Gas vom spec. Gew. 1·185. Seine Bildungswärme aus den Elementen ist pro Molecül 36 600 Cal. (30). Es ist sehr giftig (29); $\frac{1}{4}$ % der Luft beigemischt, tötete Thiere in 8—30 Minuten; auf kleine Thiere wirkt schon $\frac{1}{5000}$ des Gases in der Luft tötlich (2).

1 Volum Wasser löst nach Dybkowsky 0·1122 Mol., nach Davy 0·125 Mol. nicht selbstentzündlichen Gases; oder nach Gengembre 0·018 Mol., nach Henry 0·0214 Mol., nach Davy 0·025 Mol., nach Dalton 0·125 Mol. und nach Reymond 0·25 Mol. selbstentzündlichen Gases. Beim Kochen entlässt die Lösung das unveränderte Gas; dasselbe leuchtet im Dunkeln, schmeckt widrig und setzt im Lichte und an der Luft amorphen Phosphor ab.

Das Phosphorwasserstoffgas wird auch in geringen Mengen von Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und von verschiedenen Arten Blut absorbirt.

Durch Compression gleicher Volumina Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff bei 14° auf 20 Atm. erhielt Ogier (31) kleine glänzende Krystalle des Chlorhydrates, PH_4Cl; bei gewöhnlichem Druck bildet sich dasselbe erst bei — 30 bis 35°.

Leitet man Phosphorwasserstoff in Chloracetylchlorid, so entsteht Chloracetylphosphid, $CH_2Cl \cdot COPH_2$; mit Perchlorameisensäureester oder Trichloracetylchlorid entsteht Trichloracetylphosphid, $CCl_3 \cdot COPH_2$.

Erhitzt man eine ätherische Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan, so entsteht Cyanäthylphosphid, $CN \cdot PHC_2H_5$, Tafeln vom Schmp. 49—50° (32).

Der Phosphorwasserstoff, PH_3, verhält sich genau wie Ammoniak NH_3; er verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Phosphoniumverbindungen; tauscht seine Wasserstoffatome mit Leichtigkeit gegen organische Radicale aus und bildet so Phosphine etc.

Phosphoniumchlorid, PH_4Cl, (33, 34) entsteht aus Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff unter den oben angegebenen Bedingungen (31). Es bildet Krystalle vom Schmp. 20°.

Phosphoniumbromid, PH_4Br, entsteht beim Zusammentreffen von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoffgas (35); beim Einleiten von PH_3 in kalte, gesättigte Bromwasserstoffsäure (36); und beim Erhitzen von Phosphor und concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100—120° (37). Es bildet farblose, leicht sublimirbare Würfel. Schmp. 30°. Die Dampfdichte = 1·906 (34) entspricht einem Gemenge von Phosphor- und Bromwasserstoff. Das Bromid zerfliesst an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Reaction in die Componenten

Phosphoniumjodid, PH_4J, (2, 28, 33, 35) entsteht beim Zusammentreffen von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffgas; durch Einleiten von PH_3 in eine concentrirte Jodwasserstoffsäure; aus Phosphorwasserstoff und Jod (39); aus Jodwasserstoff und Phosphor in der Kälte (neben Phosphordijodid) (37); beim Erhitzen von amorphem Phosphor mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° (40), sowie in geringer Menge aus unterphosphoriger Säure und Jodwasserstoff (41); und durch Einwirkung von wenig Wasser auf Jodphosphor.

Darstellung: 1. In eine nicht zu kleine, tubulirte Retorte bringt man eine Lösung von 100 Grm. Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff und giebt dazu 175 Grm. Jod in kleinen Portionen unter Abkühlen. Dann destillirt man das Lösungsmittel ab und entfernt die letzten Reste desselben durch einen Strom trockenen Kohlendioxyds, der unter Erwärmen der Retorte im Wasserbade eingeleitet wird; nun verbindet man mit der Retorte ein weites Gasrohr und mit diesem eine Vorlage, die ihrerseits mit einer wenig Wasser enthaltenden Flasche verbunden ist. Darauf giesst man durch einen Tropftrichter 50 Grm. Wasser in kleinen Portionen zu dem Jodphosphor. Dabei findet jedes Mal eine heftige Reaction statt; es verdichtet sich Phosphoniumjodid im Innern der Retorte und dem vorgelegten Rohre, während gleichzeitig geringe Mengen Jodwasserstoff entweichen und von dem vorgelegten Wasser absorbirt werden. Ist alles Wasser eingetragen, so erwärmt man die Retorte anfangs gelinde, schliesslich zum schwachen Glühen, bis alles Phosphoniumjodid in das Glasrohr getrieben ist. — Ausbeute 120 Grm. [BAEYER (38)].

2. A. W. HOFMANN (39) empfiehlt auf 100 Thle. Phosphor 170 Thle. Jod und 60 Thle. Wasser zu nehmen. Ausbeute 93 Thle. (Theorie 99·2 Thle.)

Die Bildungswärme des Phosphoniumjodids ist — aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff — 24170 Cal. (42).

Das Phosphoniumjodid bildet grosse, wasserhelle, diamantglänzende Krystalle, die nach GAY-LUSSAC und LABILLARDIÈRE Würfel, nach ROSE quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten und Ecken sind. Sie lassen sich am besten im Wasserstoffstrome sublimiren und sieden bei etwa 80°.

Mit Wasser und Alkalien zerfällt es unter Entwicklung von PH_3; mit Alkohol in Jodäthyl und Phosphorwasserstoff, welche sich, wenn die Operation im geschlossenen Rohre ausgeführt wurde, in Triäthylphosphin und Tetraäthylphosphoniumjodid umsetzen. Mit Jod-, Brom-, Chlor- oder Salpetersäure zusammengebracht, entflammt sich die Verbindung. Mit Phosphortrichlorid entsteht unter Wärmeabsorption Phosphordijodid, Chlorwasserstoff, Phosphorwasserstoffgas und fester Phosphorwasserstoff (43). Phosphoniumjodid ist eins der kräftigsten Reductionsmittel.

Wird Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser stark comprimirt, so scheidet sich eine weisse Substanz aus: Phosphoniumhydrat PH_4OH (2, 44) die sich bei Aufhebung des Druckes sogleich zersetzt, ihre kritische Temperatur ist bei + 28°.

Auch mit Kohlensäure bildet sich aus Phosphorwasserstoff durch Compression eine weisse, zersetzliche Substanz, deren kritische Temperatur + 22° ist.

Desgleichen entsteht bei Gegenwart von Wasser mit Schwefelkohlenstoff eine feste Verbindung.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, Phosphordihydrür, $PH_2 = P_2H_4$, wurde 1845 von THÉNARD (45, 45a) entdeckt; er bildet sich bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser, zerfällt aber zum grossen Theil sogleich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff. Der unzersetzt verdampfte flüssige Phosphorwasserstoff macht das entweichende Gas selbstentzündlich (46)

Darstellung: Man zersetzt Phosphorcalcium mit Wasser von 60° und leitet das entweichende Gas durch ein in einer Kältemischung befindliches U-rohr.

Flüssiger Phosphorwasserstoff ist farblos, stark lichtbrechend; unlöslich in Wasser. Er wird bei — 10° nicht fest und scheint sich bei 30—40° unter Zersetzung zu verflüchtigen.

An der Luft entzündet er sich und verbrennt mit intensiv weisser Flamme unter Entwicklung eines dicken, weissen Rauches. Licht zersetzt ihn nach der Gleichung, $5H_2P = 3PH_3 + P_2H$, in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff. Dieselbe Zersetzung erleidet er durch viele Substanzen; Chlorwasserstoff z. B. zersetzt beliebige Mengen davon (ebenso wirkt Wasserstoffsuperoxyd); man erhält daher kein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wenn man die Zersetzung des Phosphorcalcium statt mit Wasser mit concentrirter Salzsäure vornimmt.

Lässt man zu selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas eine kleine Menge von mit Kohlendioxyd verdünnter Luft treten, so scheidet sich sofort starrer Phosphorwasserstoff aus und das Gas ist nicht mehr selbstentzündlich.

Wird Kohlendioxyd mit dem Dampfe von flüssigem Phosphorwasserstoff beladen, so bildet sich in der Ausströmungsöffnung eine kaum sichtbare grünliche Flamme, deren Temperatur so niedrig ist, dass man daran eine Kerze nicht entzünden kann (47).

Fester Phosphorwasserstoff, $P_2H = P_4H_2$ (48), entsteht wie bei »flüssigem Phosphorwasserstoff« angegeben. Ferner aus Phosphorwasserstoffgas und — mit Kohlendioxyd verdünntem — Chlor (33), sowie bei der Zerlegung von Phosphordijodid durch heisses Wasser (49). Er bildet, frisch bereitet, ein gelbes, flockiges Pulver, das am Lichte orangegelb wird; ist geschmacklos und geruchlos oder von schwachem Phosphorgeruch. Er lässt sich trocken auf 140° bis 150° erhitzen, ohne sich zu entzünden; bei 200° entflammt er, ebenso durch einen Hammerschlag. Er ist beständig in trockener Luft, während er sich in feuchter — namentlich bei Einwirkung von Sonnenlicht — zersetzt. Bei der Destillation im Wasserstoffstrome liefert er PH_3; Chlor bildet Chlorwasserstoff und Chlorphosphor; concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn unter Entzündung, während verdünnte ihn bei 30—40° auflöst. Alkoholische Kalilauge löst ihn unter Entwicklung von PH_3 und H; aus der entstehenden Lösung fällt Wasser gelbe Flocken (niedere Oxyde des Phosphors?). Aus den Lösungen der Metallsalze fällt er phosphorreichere Phosphormetalle als PH_3. Mit Kaliumchlorat, Silberoxyd, oft selbst mit Kupferoxyd explodirt er heftig durch Schlag oder Erwärmung.

Bildungswärme (50): 17700 Cal. (51).

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.*)

Der Phosphor verbindet sich mit den Halogenen direkt unter heftiger Reaction und Feuererscheinung. Mit Chlor und Brom bildet er die Verbindungen PCl_3, PCl_5, PBr_3, PBr_5; mit Jod PJ_2 und PJ_3; mit Fluor PFl_5.

*) 1) DONNY u. MARESKA, Compt. rend. 20, pag. 717. 2) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 172. 3) Deutsch. Pat. 44832 vom 29. Mai 1887, Kl. 12. 4) GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chem. 1, 2, pag. 390. 5) OPPENHEIM, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163; Jahresber. 1864, pag. 139. 6) RIBAN, Compt rend. 95, pag. 1160; Jahresber. 1882, pag. 272. 7) PIERRE, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 5; Jahresber. 1847, 48, pag. 62. 8) BUFF, Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 152. 9) THORPE, Roy. Soc. Proc. 24, pag. 295. 10) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 65. 11) HAAGEN, POGG. Ann. 131, pag. 122. 12) ANDREWS, Chem. soc. J. 1, pag. 27. 13) BERTHELOT und LONGUININE, Jahresber. 1877, pag. 127. 14) THOMSEN, Ber. 1883, pag. 37. 15) DE MONDESIR, Compt. rend. 90, pag. 360; Jahresber. 1880, pag. 51. 16) NATTERER, POGG.

Phosphortrichlorid. Dreifach-Chlorphosphor, Phosphorchlorür PCl_3 wird durch Einwirkung von trocknem, nicht überschüssigem Chlor auf abgetrockneten gewöhnlichen Phosphor dargestellt (1, 2, 3).

Darstellung: Eine tubulirte Retorte wird, während sie durch ihren Hals mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt wird, durch den Tubus mit zweimal mit Fliesspapier rasch abgetrocknetem Phosphor in zollgrossen Stücken beschickt. Darauf wird sie einerseits mit einer gekühlten Vorlage und andererseits mit einem bereits in Gang befindlichen Chlorentwicklungsapparate verbunden. Unter die Retorte wird alsdann bis zum Schmelzen des Phosphors eine mit heissem Wasser gefüllte Schaale gesetzt; später genügt die Reactionswärme, um den Phosphor flüssig zu erhalten. Das Chlorzuleitungsrohr ist in dem Korke beweglich, so dass es ohne grosse Mühe auf- und abwärts bewegt werden kann. Dadurch regulirt man die Reaction. Ist die Mündung des Rohres zu nahe der Oberfläche des Phosphors, so erhitzt sich dieser so stark, dass sich reichliche Dämpfe desselben bilden, welche den oberen Teil der Retorte mit einer undurchsichtigen, rothen Schicht überziehen; ist dagegen das Rohr zu weit hinaufgezogen, so bildet sich Phosphorpentachlorid, welches den oberen Theil der Retorte mit einer gelben, krystallinischen Kruste überzieht. Man leitet nun die Reaction so, dass weder das eine noch das andere eintritt.

Unter die Retorte setzt man eine mit Wasser gefüllte Schaale, welche bei etwaigem Springen der ersteren den herausfliessenden Phosphor auffängt.

Auf der Oberfläche des Phosphors bildet sich immer eine Art Insel von rothem Phosphor und auf dieser eine fahle, grünlich gelbe Flamme.

Man kann das Chlor in sehr raschem Strome einleiten und arbeitet am besten im Grossen (500—600 Grm. Phosphor in einer 1 Liter fassenden Retorte.) Gegen Ende der Reaction hinterbleibt sehr voluminöser, amorpher Phosphor, welcher mit der Flamme erhitzt werden muss. Dabei muss man vorsichtig verfahren, weil gerade zuletzt die Retorte — freilich dann ganz ohne Gefahr — am leichtesten springt (cf. 2).

Ausser durch direkte Vereinigung der Elemente entsteht Phosphortrichlorid durch Einwirkung von Phosphor auf Quecksilberchlorid (4), Eisen- und Kupferchlorid, Jodtrichlorid, Chlorschwefel und Chlorselen (4); ferner durch Einwirkung von Chlor oder Sublimat [GLADSTONE (4)] auf Phosphorbromür und Phosphorjodür; durch Zersetzung des Pentachlorids bei höherer Temperatur, bei Einwirkung von Phosphor, Phosporwasserstoff, Jod, Jodwasserstoff, Selen, Phosphorselenid, vieler Metalle, Selenblei und Antimonselenür, sowie durch Wasserstoff bei höherer Temperatur.

Die Bildung von Phosphortrichlorid ist ferner beobachtet worden bei starkem

---

Ann. 62, pag. 133. 17) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 710. 18) BERTHELOT u. LONGUININE, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 310. 19) KRAUT, Ann. Chem. 158, pag. 32; GEUTHER, Jenaische Z. für Med. u. Naturw. 7, pag. 112; Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 440; MICHAELIS, Ber. 1875, pag. 504. 20) CASSELMANN, Ann. Chem. 83, pag. 247. 21) MICHAELIS, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. 6, pag. 93; REMSEN, Sill. amer. J. (3) 11, pag. 365. 22) J. REMSEN, Ber. 9, pag. 1872. 23) MICHAELIS, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. 6, pag. 239; 7, pag. 110; ARMSTRONG, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 255. 24) BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. 1860 (4) 2, pag. 5; Jahresber. 1860, pag. 75; 1861, pag. 113, 114, 115; 1862, pag. 53. 25) ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 307. 26) MAHN, Z. Chem. (2) 5, pag. 729. 27) NACQUET, Grundz. med. Chem. Berlin 1868, pag. 218. 28) HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 198, 200, 203; Jahresber. 67, pag. 173. 29) WICHELHAUS, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 277. 30) MOST, Ber. 1880, pag. 2029. 31) CASSELMANN, Ann. Chem. 98, pag. 213. 32) BERTRAND, Jahresber. 1880, pag. 332. 33) GEUTHER u. MICHAELIS, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. 7, pag. 103; Ber. 1871, pag. 766. 34) MAHN, Zeitschr. Chem. (2) 5, pag. 729. 35) MÜLLER, Zeitschr. Chem. 1882. pag. 295. 36) GRÄBE, Arch. soc. phys. nat. (3) 5, pag. 477; Jahresber. 1881, pag. 193. 37) MICHAELIS-GRAHAM, Anorg. Chem. 2, pag. 324 u. 332. 38) WANKLYN u. ROBINSON, Ann. Chem. 127, pag. 110. 39) DEVILLE, Ann. Chem. 141, pag. 147. 40) CAHOURS, Ann. Chem. 141,

Glühen von Metaphosphorsäure mit Chlornatrium (4), beim Glühen von Natriumphosphat mit Salmiak (H. ROSE); beim Erhitzen von Phosphor mit concentrirter Salzsäure (5), sowie beim Durchleiten von Phosphoroxychlorid durch ein mit glühender Holzkohle gefülltes Rohr (6).

Phosphortrichlorid ist eine wasserhelle, an feuchter Luft rauchende, stark lichtbrechende, trocknes Lackmuspapier nicht röthende (DAVY) Flüssigkeit, deren Dampf scharf riecht und zu Thränen reizt. Sein spec. Gew. ist nach DAVY 1·45, nach PIERRE (7) bei 0° 1·6162; nach BUFF (8) bei 0° 1·6119, bei 10° 1·5971, bei 76° 1·4712; nach THORPE (9) bei 0° 1·61275, beim Siedepunkt 1·46845. Der Siedepunkt liegt nach REGNAULT (10) bei 760 Millim. Druck bei 73·8°: nach BUFF bei 76° (8); nach HAAGEN (11) bei 745·9 Millim. bei 76·7°; nach DUMAS (2) bei 76—79°; nach PIERRE (7) bei 715·5 Millim. Druck bei 78·3°; nach ANDREWS (12) bei 767 Millim. Druck bei 78·5°; und nach THORPE (9) bei 75·95°.

Ist das Volumen bei 0° = 1, so ist es bei $t°$ $v = 1 + 0{\cdot}0011286\,t + 0{\cdot}00000087288\,t^2 + 0{\cdot}000017924\,t^3$ zwischen 35·7° und 74·9° (7).

Das spec. Drehungsvermögen ist für die Wasserstofflinie $a = 0{\cdot}3222$, das Refractionsäquivalent = 44·3 (11).

Die Spannkraft des Phosphortrichloriddampfes (15) ist nach REGNAULT (10) bei

	Quecksilberdruck		Quecksilberdruck
0°	37·98 Millim.	40°	233·78 Millim.
+ 10°	62·68 „	50°	341·39 „
20°	100·55 „	60°	485·63 „
30°	155·65 „	70°	674·23 „

Die Dampfdichte fand DUMAS (2) zu 4·875 (berechnet 4·7463); die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Druck ist nach REGNAULT = 0·1347 bei gleichem Gewicht, oder 0·640 bei gleichem Volum.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt pro Molekül 68900 Cal. zu gasförmigem, 78800 Cal. zu flüssigem Chlorür (13). [THOMSEN fand für letzteres 75300 Cal. (14)].

Das Phosphortrichlorid erstarrt noch nicht bei — 115° (16); es ist ein Nichtleiter der Electricität.

In der Weingeist- oder Gasflamme lässt es sich entzünden und verbrennt

pag. 42. 41) WURTZ, Ber. 1870, pag. 572. 42) GERHARDT, Jahresber. 1849, pag. 245; Ann. Chem. 87, pag. 66, 290. 43) SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 111; 106, pag. 116. 44) GUSTAVSON, Ber. 3, pag. 426. 45) PERSOZ u. BLOCH, Compt. rend. 28, pag. 86. 46) GLADSTONE, Phil. Mag. (3) 35, pag. 345; Journ. pr. Chem. 49, pag. 40; Chem. soc. J. 3, pag. 5; Ann. Chem. 74, pag. 88. 47) KREMERS, Ann. Chem. 70, pag. 297. 48) MICHAELIS, Jenaische Z. f. Naturw. u. Med. 6, pag. 235, 240, 292; GRAHAM, Anorg. Chem. 1, pag. 738. 49) W. WILLIAMSON, Ann. Chem. 92, pag. 242. 50) BAUMSTARK, Ann. Chem. 140, pag. 75. 51) WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 375. 52) SERULLAS, ct. 4. 53) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. 115, pag. 264. 54) CARIUS, und FRIES, Ann. Chem. 112, pag. 193. 55) RATHKE, Zeitschr. Chem. (2) 6, pag. 57. 56) MICHAELIS, Das. (2) 6, pag. 465. 57) BAUDRIMONT, Journ. pr. Chem. 87, pag. 300; 88, pag. 78. 58) WEBER, Ann. Phys. 125, pag. 48. 59) WÖHLER, Ber. 1880, pag. 875; cf. GOLDSCHMIDT, chem. Centralblatt 1881, pag. 489. 60) WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 375; Journ. pr. Chem. 76, pag. 406; 77, pag. 65. 60a) TÜTTSCHEW, Ann. Chem. 141, pag. 111. 61) GERHARDT u. CHIOZZA, Compt. rend. 36, pag. 1050; Ann. Chem. 87, pag. 290. 62) SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 111. 63) HURTZIG u. GEUTHER, Ann. Chem. 111, pag. 159. 64) MICHAELIS, Jen. Z. f. Med. u. Naturw. 6, pag. 239. 65) MAHN, Zeitschr. Chem. (2) 5, pag. 729. 66) NACQUET, Bull. soc. chim. 1860. 67) BUCHANAU, Ber. 3, pag. 485. 68) PFAUNDLER, Wien.

mit heller Phosphorflamme. In Wasser sinkt es als Oel zunächst zu Boden, dann aber beginnt unter bedeutender Wärmeentwicklung die Zersetzung in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure nach der Gleichung $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + P(OH)_3$. Die hierbei entwickelte Wärme beträgt pro Molekül PCl_3 und 1000 Mol. H_2O 65140 (12); 63600 Cal. (18). Eine Folge dieser Zersetzung ist auch das Rauchen des Phosphortrichlorids an feuchter Luft.

Enthielt das Phosphorchlorür Arsenchlorür, so scheidet sich bei der Zersetzung durch Wasser Arsen ab (19); wird zu wenig oder heisses Wasser verwendet, so wird in Folge einer secundären Reaction von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure amorpher Phosphor gemäss der Gleichung $3P(OH)_3 + 2PCl_3 = 3HPO_3 + 6HCl + 2P$ abgeschieden.

Phosphortrichlorid soll sich im Dunkeln langsam zu Pentachlorid und Phosphor zersetzen (20).

Von Chlor wird es in Pentachlorid übergeführt. Sauerstoff nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht (21), beim Siedepunkt des Chlorürs nur langsam unter Bildung von Phosphoroxychlorid auf (21). Dagegen führt es Ozon leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxychlorid über (22). Auch lose gebundenen Sauerstoff vermag das Phosphortrichlorid vielen Verbindungen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur zu entziehen: So bildet es mit Schwefeltrioxyd unter heftiger Reaction Phosphoroxychlorid und Schwefeldioxyd (23); mit Selendioxyd bei 110° Phosphoroxychlorid und Selen; bei Ueberschuss von Selendioxyd entsteht auch Chlorselen und Phosphorpentoxyd. Mit Arsenigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt, bildet es Arsen, Arsenchlorür und Phosphorpentoxyd (23).

Schwefel wirkt bei 130° unter Bildung von Phosphorsulfochlorid ein (24, cf. 4); englische Schwefelsäure reagirt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch nach der Gleichung $2PCl_3 + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + 5HCl + SO_2 \cdot OH \cdot Cl + P_2O_5$ (23).

Schwefelwasserstoff liefert unter Erwärmung Chlorwasserstoff und Phosphorsulfür (24). Thionylchlorid zersetzt es langsam bei 160° nach der Gleichung $3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PCl_3S$. Bei sechsstündigem Erhitzen mit Chlorschwefel auf 160° entsteht Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid.

Mit Phosphorwasserstoff bildet Phosphortrichlorid Chlorwasserstoff und gelben,

---

Akad. Ber. 46, pag. 258; Zeitschr. Chem. 1862, pag. 698 u. 725. 69) RIBAU, Compt. rend. 95, pag. 1160; Jahresber. 1882, pag. 271. 70) OGLIALORO, Gazz. chim. ital. 13, pag. 328; Jahresber. 1883, pag. 325. 71) DERWIN, Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 14; Compt. rend. 97, pag. 576; Jahresber. 1883, pag. 324. 72) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. Chem. 113, pag. 240. 73) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 472. 74) BUFF, Ann. Chem. 110, pag. 257. 75) THORPE, Jahresber. 1857, pag. 20; Ber. 1875, pag. 326. 76) GEUTHER u. MICHAELIS, Ber. 1871, pag. 769. 77) REINITZER u. GOLDSCHMIDT, Ber. 1880, pag. 845; Jahresber. 1880, pag. 273. 78) SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 181. 79) DIVERS u. TETOUKICHI SHIMIDSU, Chim. soc. J. 47, pag. 205; Jahresber. 1885, pag. 361. 80) WICHELHAUS, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 257. 81) H. ROSE, POGG. Ann. 28, pag. 550. 82) LIEBEN, Ann. Chem. 146, pag. 314. 83) PIERRE, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 5; Ann. Chem. 146, pag. 214. 84) KEKULÉ, Ann. Chem. 130, pag. 16. 85) cf. 4. 86) SCHORLEMMER, ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrb. Chem. 1, pag. 408. 87) GLADSTONE, Journ. pr. Chem. 49, pag. 40. 88) OGIER, Compt. rend. 92, pag. 83; Jahresber. 1881, pag. 1126. 89) GUSTAVSON, Ber. 3, pag. 426. 90) BERTHELOT, Compt. rend. 86 u. 87; Chem. Centralbl. 1878, pag. 327; 1879, pag. 9. 91) BAUDRIMONT, Bull. soc. chim. 1861, pag. 118. 92) RITTER, Ann. Chem. 95, pag. 210; s. BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 58. 93) GEUTHER u. MICHAELIS, Jen. Ztschr. f. Med. u. Naturw. 6, pag. 242. 94) DEMOLE, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 201; Jahres-

sich am Licht schnell röthenden Phosphor (26, 26); mit phosphoriger Säure Phosphorigsäureanhydrid (27); Jodwasserstoff reagirt mit Phosphorchlorür bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphorjodür (28); Brom bildet eine unbeständige Verbindung (29). Brompentajodid liefert Phosphorbromid und Dreifach-Chlorjod; Jod erzeugt Phosphorchlorürjodid PCl_3J_2 (30); mit Titanchlorid entsteht die Verbindung $PCl_3 \cdot TiCl_4$ (32).

Kaliumchlorat führt das Trichlorid in Oxychlorid über; Kalium entzündet sich bei Berührung damit (4). — Antimon bildet Antimonchlorür und Phosphor (4); glühende Eisenspähne bilden Phosphoreisen und Eisenchlorür (4); Zink bildet bei 100° Chlorzink und Phosphor (30); dagegen werden Platin und Silber nicht angegriffen (4).

Auch vielen Metalloxyden vermag Phosphortrichlorid den Sauerstoff zu entziehen: Befeuchtet man z. B. trocknes, reines Bleioxyd mit Phosphortrichlorid und erhitzt über der Lampe, so wird unter Erglühen und Flammenerscheinung viel metallisches Blei reducirt: $6PbO + 2PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2Pb$.

Ebenso reagirt es mit vielen Sulfiden: Glühendes Kalium — Barium — Calciumsulfid erzeugen Phosphorsulfür und Metallchlorid; Antimonsulfür liefert bei Rothglut Phosphorsulfür und Antimonchlorür, sowie eine rothe, aus Antimon, Schwefel und Phosphor bestehende Masse. Aehnlich wirkt Schwefelblei. Glühendes Quecksilbersulfid bildet Calomel und Sublimat, sowie ein Quecksilberphosphorsulfür, welches im Ueberschuss des Phosphortrichlorids gelbes Phosphorsulfür und eine in grüngelben Nadeln krystallisirende Verbindung (4) erzeugt.

Phosphortrichlorid zersetzt viele organische Verbindungen, vorzugsweise leicht Alkohole, Ester, Säureanhydride und Säuren, wobei häufig phosphorige Säure neben Chlorwasserstoff oder organische Chlor- oder Phosphorverbindungen gebildet werden.

Leitet man in stark gekühltes Phosphortrichlorid Stickstoffdioxyd oder Salpetersäureanhydrid, so bildet sich neben Nitrosylchlorid, NOCl, Phosphorpentoxyd und Phosphoroxychlorid

Pyrophosphorsäurechlorid, $P_2O_3Cl_4$ (33), als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei 210—15° siedet. Spec. Gew. 1·58 bei 7°. Es erstarrt nicht in der Kältemischung. Mit Wasser zersetzt

---

ber. 1880, pag. 385. 95) GEUTHER, Jen. Z. f. Naturw. u. Med. 10, pag. 130. 96) MICHAELIS, Ber. 1872, pag. 9 u. 411. 97) PRINVAULT, Compt. rend. 74, pag. 868. 98) MENSCHUTKIN, Ann. Chem. 139, pag. 343. 99) GEUTHER und MICHAELIS, Ber. 1871, pag. 769; Jen. Z. Nat. Med. 7, pag. 103. 100) GEUTHER, Ber. 10, pag. 130. 101) CHAMBON, Jen. Z. Med. Nat. 10. pag. 92. 102) CORENWINDER, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 242. 103) WURTZ, Das. (3) 42, pag. 129. 104) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. 103, pag. 355. 105) RITTER, Ann. Chem. 95, pag. 210. 106) BERTHELOT und LUCA, Compt. rend. 39, pag. 748. 107) HITTORF, POGG. Ann. 126, pag. 193. 108) RÜDORFF, Daselbst 128, pag. 473. 109) GAUTIER, Compt. rend. 76, pag. 49 u. 173. 110) BERTHELOT, Chem. Centralbl. 1878, pag. 251, 313, 327, 376, 781; 1879, pag. 9; Compt. rend. 86, pag. 628, 787, 859, 920; 87, pag. 575 u. 667. 112) HAMPTON, Chem. News 42, pag. 180; Jahresber. 1880, pag. 275. 111) BURTON, Am. Chem. J. 3, pag. 280; Jahresber. 1881, pag. 193. 113) MOISSAU, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 433. 114) MOISSAU, Compt. rend. 100, pag. 272; Jahresber. 1885, pag. 440. 115) MOISSAU, Compt. rend. 102, pag. 1245. 116) MOISSAU, Compt rend. 102, pag. 763. 117) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 358; Compt. rend. 100, pag. 81. 118) THORPE, Ann. Chem. 182, pag. 201. 119) MOISSAU, Compt. rend. 102, pag. 763. 120) MOISSAU, Compt. rend. 103, pag. 1257. 121) GÜNTZ, Compt. rend. 103, pag. 58. 122) H. SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 407.

es sich sofort bei der Berührung zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure; mit Alkohol zu Aethoxylphosphoroxychlorid $POCl_2(OC_2H_5)$, Aetherphosphorsäure $PO(OH)_2(OC_2H_5)$, und Chlorwasserstoff. Phosphorpentachlorid erzeugt Phosphoroxychlorid, und Phosphorpentabromid liefert Phosphoroxybromid und Phosphoroxybromchlorid, $POCl_2Br$. Aus dieser letzten Reaction ergiebt sich die Constitution der Verbindung $\overset{v}{P}OCl_2 \cdot O \cdot \overset{v}{P}OCl_2$.

Phosphorpentachlorid, Phosphorsuperchlorid, PCl_5, wurde zuerst 1810 von H. DAVY dargestellt und 1816 von DULONG analysirt. Es bildet sich beim Zusammentreffen von Phosphor mit überschüssigem Chlor, sowie durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoff oder Phosphortrichlorid; ferner entsteht es aus letzterem beim Erhitzen mit Chlorschwefel oder Thionylchlorid, sowie aus Phosphorwasserstoff und Antimonchlorid (34).

Darstellung; 1. aus Phosphor und Chlor. Man leitet trocknes Chlorgas über Phosphor, bis das zuerst gebildete Trichlorid ganz zu Pentachlorid erstarrt ist, wobei die halbweiche Masse zerdrückt werden muss. Im Falle bereits viel Pentachlorid gebildet wurde, ehe aller Phosphor zu Trichlorid umgewandelt ist, kann die Bildung zu letzterem unter explosionsartiger Heftigkeit vor sich gehen. Deshalb stellen PRODIE und CARIUS das Chlorid so dar, dass sie trocknes Chlor in eine gut gekühlte Lösung von 1 Thl. Phosphor in 5—6 Thle. Schwefelkohlenstoff leiten. Das Pentachlorid scheidet sich in dem Masse, wie es entsteht, krystallinisch aus, kann indessen, besonders bei sehr starker Kühlung, Phosphor enthalten, der eine fahle, wachsartige Beschaffenheit des Produktes veranlasst und heftige Explosionen hervorrufen kann (35, 36, 37).

Am geeignetsten stellt man daher das Chlorid aus dem Chlorür her: Man bringt dasselbe in eine starkwandige Flasche mit weitem Halse und leitet unter guter Kühlung einen starken Chlorstrom durch ein weites Glasrohr auf die Oberfläche der Flüssigkeit. — Taucht das Einleitungsrohr in dieselbe ein, so verstopft es sich sehr schnell. — Sobald die Masse breiförmig geworden, arbeitet man sie mit einem Glasstabe öfters durch, leitet wieder Chlor ein und wiederholt das so lange, bis man eine vollkommen trockne Masse erhalten hat.

Obgleich das Trichlorid sehr begierig Chlor aufnimmt, dauert es doch ziemlich lange, bis die letzten Spuren desselben in Pentachlorid übergeführt sind. Eine Sicherheit dafür ist erst gegeben, wenn nach dem Verschliessen der Flasche, Schütteln des völlig zerdrückten Produktes und längerem Stehen sich noch grüngelbes Gas in der Flasche befindet.

Das überschüssige Chlor wird schliesslich durch längeres Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes verdrängt.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 107800 Cal.; aus PCl_3 und Cl_2 32000 Cal. (18); resp. $P, Cl_5 = 104990$ Cal. und $PCl_3, Cl_2 = 29602$ Cal. (14). Das Phosphorpentachlorid bildet weisse oder blassgelbe rhombische Tafeln oder eine krystallinische Masse. Es sublimirt, ohne zu schmelzen, schon weit unter 100° und ist ein Nichtleiter der Electricität (4). Unter verstärktem Druck schmilzt es gegen 148°; bei 160—65° siedet es unter theilweisem Zerfall in Trichlorid und Chlor, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen. Die Zersetzung nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei 300° beendet. Bei dieser Temperatur ist die Dampfdichte die eines Gemenges gleicher Moleküle Phosphortrichlorid und Chlor; sie wurde gefunden = 3·65 (ber. 3·6; für $PCl_5 = 7·2$).

WANKLYN und ROBINSON (38) zeigten zuerst, dass bei der Diffusion des von Phosphorpentachlorid gelieferten Dampfes in Kohlendioxyd freies Chlor in dieses übergeht und der Rückstand im Kolben Phosphortrichlorid enthält und DEVILLE (39) beobachtete, dass der Dampf des Pentachlorids die gelbgrüne Farbe des Chlors besässe, die an Intensität mit der Temperatur zunähme. CAHOURS (40) bestimmte die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids bei verschiedenen Temperaturen, aus welchen sich der Dissociationsverlauf ergiebt:

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Zuwachs von Proc. der Zersetzung für 10° Temperatur-erhöhung
182°	5·08	41·7	3·25
190°	4·99	44·3	4·2
200°	4·85	48·5	6·3
230°	4·80	67·4	6·3
250°	4·00	80·0	3·1
274°	3·84	87·5	6·2
288°	3·67	96·2	
289°	3·69	—	0·9
300°	3·65	97·3	

Die Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, liegt also ungefähr bei 202°.

Unter geeigneten Umständen lässt sich aber das Phosphorpentachlorid unzersetzt verdampfen, nämlich dann, wenn die Ueberführung in Dampfform in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid vorgenommen wird. In diesem Falle wurde die Dampfdichte nahezu gleich der theoretischen (7·42—6·80 statt 7·2) gefunden (41).

Das Phosphorpentachlorid raucht stark an der Luft und riecht characteristisch. Lässt man es an feuchter Luft stehen oder setzt man wenig Wasser zu demselben, so zerfliesst es unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zu Phosphoroxychlorid; mit überschüssigem Wasser zersetzt es sich unter starker Erhitzung event. Explosion zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff (nebst etwas Metaphosphorsäure) (4). Die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Oxychlorids beträgt pro Molekül PCl_5 9300 Cal., die bei der Bildung der Phosphorsäure 118900 Cal. (18).

Analog wie Wasser wirken wasserhaltige Borsäure (42) und Antimonsäurehydrat (43). Wasserfreie Borsäure dagegen wirkt erst bei 3—4 tägigem Erhitzen auf 140° ein und scheint Boroxychlorid zu bilden, welches bei starkem Erhitzen Borchlorid liefert (44).

Aehnlich wie mit wenig Wasser setzt sich das Phosphorpentachlorid mit Oxyden und Hydroxyden um. Es haben in dem Chlorid 2 At. Chlor grosse Neigung sich gegen Sauerstoff auszutauschen und dessen Stelle einzunehmen. Bei der Einwirkung auf Hydroxyde tritt ein Chloratom an Stelle der OH-gruppe, während das andere mit dem Wasserstoff zusammentritt, z. B.

$$C_2H_3O \cdot OH + PCl_3 \cdot Cl_2 = C_2H_3O \cdot Cl + POCl_3 + HCl.$$

Diese Reaction ist namentlich für die organische Chemie von ausserordentlicher Wichtigkeit.

Ebenso wie auf Wasser wirkt Phosphorpentachlorid auch auf Schwefelwasserstoff und auf Verbindungen, die statt der OH-gruppe SH enthalten; es entsteht dann statt Phosphoroxychlorid Phosphorsulfochlorid, z. B. $PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl$.

Sauerstoff wirkt in glühender Röhre schon bei 300° oxydirend auf den (zersetzten) Dampf nnd erzeugt Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid und Chlor (4, 38). An einer Kerzenflamme brennt das Pentachlorid. Wird es mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Chlorwasserstoff, amorpher und gewöhnlicher Phosphor, Phosphortrichlorid (und Phosphorwasserstoff?).

Phosphor reducirt leicht zu Trichlorid; syrupdicke Phosphorsäure wirkt

schwierig ein, dampfförmige Phosphorsäure gar nicht (42, 43, 45); mit Phosphorpentoxyd entsteht Phosphoroxychlorid; Phosphorwasserstoff erzeugt Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff, im Ueberschuss letzteres und Phosphor.

Bei der Destillation von Phosphorpentachlorid mit 8 Thln. Schwefel entsteht Phosphorsulfochlorid, PS_2Cl_5 (46, 4.)

Schwefeldioxyd erzeugt mit Phosphorpentachlorid Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (43, 45, 47); Schwefeltrioxyd beim Erwärmen Pyrosulfurylchlorid, $S_2Cl_2O_5$, und Phosphoroxychlorid (43, 48, 49); Schwefelsäure bildet Chlorsulfonsäure, SO_3HCl, Chlorwasserstoff und Metaphosphorsäure, event. durch secundäre Wirkung auch Pyrosulfurylchlorid (48, 49, 50). — Schwefelphosphor erzeugt Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$ (51, 52).

Schwefelkohlenstoff wirkt bei 100° nicht ein (53); bei 200° erzeugt es Phosphorsulfochlorid (54), Tetrachlorkohlenstoff (55).

Auch Selen wirkt auf Phosphorchlorid unter Bildung von Selen- u. Phosphorchlorür; Selendioxyd liefert bei der Destillation mit dem Chloride Phosphoroxychlorid, Selenchlorid und Phosphorpentoxyd; als Zwischenprodukt tritt Selenoxychlorid, $SeOCl_2$ auf (56).

Jod erzeugt Phosphortrichlorid und Chlorjod, welches letztere sich mit Phosphorpentachlorid zu der Verbindung $PCl_5 \cdot JCl$ vereinigt (4). — Jodwasserstoff bewirkt Umsetzung zu Chlorwasserstoff, Trichlorid und Jod; dagegen wirkt Bromwasserstoff nicht ein (46) — Jodsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend.

Lässt man concentrirte Salpetersäure zu Phosphorpentachlorid tropfen, so wird dasselbe zu Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und einer in der Kälte sich verdichtenden, blutrothen Flüssigkeit oxydirt.

Stickstoffdioxyd erzeugt Nitrosylchlorid und Phosphoroxychlorid (4).

Das Phosphorpentachlorid überträgt häufig Chlor an Metalle, wobei es in Trichlorid resp. in Phosphor und Phosphormetall übergeht (57); so bildet es mit Natrium beim Erhitzen unter Entzündung und Detonation Chlornatrium und Phosphortrichlorid, oder bei überschüssigem Natrium Phosphornatrium, das durch Wasser zu selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt wird. — Ebenso entzündet es beim Erhitzen Kalium und Aluminium; wirkt ferner auf Arsen, Antimon, Zink, Cadmium (schwierig), Zinn, Eisen, Gold, Platinschwamm; zum Theil bilden die dabei entstehenden Chloride wie Antimonpentachlorid (58, 59), Zinnchlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Platinchlorid, Sublimat mit Phosphorpentachlorid stabile Doppelverbindungen; dieselben sind alle starr, flüchtig, sublimirbar, rauchen an der Luft und werden durch Wasser zersetzt.

Auch auf glühende Metalloxyde wirkt, häufig unter Feuererscheinung, Phosphorpentachloriddampf ein unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Metallchlorid, das sich seinerseits oft wieder mit Phosphorpentachlorid verbindet; so wirkt es auf Thonerde, Kieselsäure (60), Titansäure (60), Wolframsäure (61, 62), Molybdänsäure (62), Chromoxyd und Chromylchlorid, Manganoxyd, Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd (63, 64), Cadmiumoxyd, Zinnsäure, Eisenoxyd (auch natürliche Oxyde); auf Antimonsäure wirkt es dagegen nicht ein (62).

Antimonwasserstoff bildet mit PCl_5 Phosphorchlorür, Antimontrichlorid und Chlorwasserstoff; auch Siliciumwasserstoff wirkt (schwierig) reducirend ein (65).

Auch Schwefelmetalle zersetzen das Phosphorpentachlorid in der Glühhitze unter Bildung von Phosphorsulfochlorid, Chlorschwefel und Chlormetall; so wirkt Barium-Calcium-Natriumsulfid; in ähnlicher Weise wirken Realgar, Zinnsulfid,

Grauspiessglanzerz, Schwefelwismuth, Zinkblende, Bleiglanz, Schwefelkies, Schwefelblei und Schwefelcadmium; Selenblei und Antimonselenür geben Selenchlorid, das mit PCl_5 eine Doppelverbindung eingeht. Auch Arsenkies, Rothgiltigerz, Fahlerze und Bournonit werden leicht, Arseneisen und Kupfernickel nur schwer zersetzt.

Haloidalkalimetalle sowie Cyankalium und Ferrocyankalium werden von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen; chlorsaures Kalium liefert Phosphoroxychlorid; Rhodankalium Phosphorsulfochlorid, Chlorschwefel und Phosphortrichlorid. Auch Natriumphosphat, Silbernitrat und Schwerspath werden zerlegt; krystallisirtes Natriumphosphat und Alaun liefern dabei Phosphorsäure und Chlorwasserstoff.

Beim Erhitzen mit geglühtem Natriumcarbonat bildet sich etwas Phosgen.

Kaliumnitrat giebt schon in der Kälte Nitrosylchlorid und Phosphoroxychlorid (66); schweflig- und unterschwefelsaure Salze bilden Thionylchlorid (67).

Fluorsilber erzeugt mit Phosphorpentachlorid Chlorsilber und Glas ätzende Dämpfe (Phosphorfluorid?) (68).

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, wurde 1847 von WURTZ entdeckt. Es entsteht aus Phosphortrichlorid durch direkte Oxydation beim Erhitzen in Sauerstoff oder Luft, sowie beim Zusammentreffen mit Ozon, Schwefeltrioxyd, Thionylchlorid, Selendioxyd und Selenoxychlorid.

Aus Phosphorpentachlorid entsteht es durch Ersatz von 2 Chloratomen durch ein Sauerstoffatom auf die verschiedenste Weise (cf. Phosphorpentachlorid.)

Leitet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor über sehr schwach glühendes, mit Kohle gemischtes Tricalciumphosphat, z. B. Knochenkohle, so entsteht Phosphoroxychlorid ebenfalls (69); als wirksames Agens bei dieser Reaction wird das Chlorkohlenoxyd angesehen (70).

Des Weiteren bildet sich das Oxychlorid beim Eintragen von Kaliumchlorat in Phosphortrichlorid (71); sowie bei der Destillation eines Gemenges von Chlornatrium und Phosphorpentoxyd (72).

Darstellung: 1. Man destillirt Phosphorpentachlorid mit Phosphorpentoxyd im Verhältniss $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$.

2. Man destillirt 2 Thle. Phosphorpentachlorid mit 1 Thl. trockner Oxalsäure (oder Borsäure): $PCl_5 + C_2H_2O_4 = POCl_3 + 2HCl + CO_2 + CO$. Da alle übrigen Reactionsprodukte gasförmig sind, besteht das Destillat nur aus Phosphoroxychlorid. (Bei Anwendung von Borsäure bleibt Bortrioxyd im Destillationsgefäss).

3. Man zersetzt Phosphorpentachlorid durch Zutröpfeln der berechneten Menge Wasser.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die an feuchter Luft raucht und sich mit Wasser unter heftiger Reaction zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff umsetzt: $POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl$; mit Alkohol im Ueberschuss dieses und Aethoxylphosphoroxychlorid, $POCl_2 \cdot OC_2H_5$, bildet.

Das spec. Gew. ist bei $12° = 1{\cdot}7$ (73); bei $14° = 1{\cdot}973$ (CAHOURS), bei $19{\cdot}5° = 1{\cdot}662$ (MENDELEJEFF) und nach BUFF (74) bei $10° = 1{\cdot}6937$; bei $14-15° = 1{\cdot}6887$; bei $51° = 1{\cdot}64945$; bei $110° = 1{\cdot}5091$. THORPE (75) bestimmte es bei $0° = 1{\cdot}71163$; bei $107{\cdot}23° = 1{\cdot}50967$.

Der Siedepunkt liegt bei 110° (13); 107·2 (75).

Die Dampfdichte bestimmte WURTZ (73) = 5·4; CAHOURS bei 151° = 5·334 und bei 275° wenig geringer (Theorie 5·2991).

Die Ausdehnung des Phosphoroxychlorids von 0° bis zum Siedepunkt wird dargestellt durch $V = 1 + 0{\cdot}001064309 + 0{\cdot}00000112666\, t^2 + 0{\cdot}000000005299\, t^3$,

Das Oxychlorid erstarrt bei — 10°, wenn man mittelst eines spitzen Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefässwand reibt zu langen, farblosen, blättrigen oder säulenförmigen Krystallen, die bei —1·5° wieder schmelzen (76).

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 142600 Cal. (13).

Das Phosphoroxychlorid bildet mit Ammoniak eine feste, weisse Verbindung; mit Phosphorsulfid bei 150° Phosphorsulfochlorid uud Phosphorpentoxyd, mit Phosphor bei 200° ein rothes Phosphoroxyd (77); mit Schwefeltrioxyd bei 160° Pyrosulfurylchlorid und Phosphorpentoxyd; mit Schwefelsäure entsteht Chlorsulfonsäure, Metaphosphorsäure und Chlorwasserstoff.

In ähnlicher Weise wie mit Schwefelsäure reagirt Phosphoroxychlorid mit organischen Säuren und deren Salzen unter Bildung von Säurechloriden resp. bei Ueberschuss organischer Säure von Säureanhydriden, z. B.,

$$2C_2H_3O\cdot OH(Na) + POCl_3 = (Na)HPO_3 + H(Na)Cl + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{2C_2H_3OCl};$$

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{4C_2H_3O\cdot ONa} + POCl_3 = \underset{\text{Acetanhydrid.}}{2(C_2H_3O)_2O} + NaPO_3 + 3NaCl$$

Aus Jodkalium scheidet Phosphoroxychlorid Jod ab (78); mit Nitraten bildet es Metallchlorid, Phosphorpentoxyd etc.; mit Nitriten salpetrige Säure, Metallchlorid und Phosphat (79); mit Chromylchlorid Chlor, Phosphorsäure, Chromchlorid und Chromoxyd; Bariumhydroxyd und Sulfite werden unvollständig zersetzt (79).

Phosphor, Phosphorwasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlendisulfid, Chlor, Brom, Jod, Schwefelwasserstoff, Arsenoxyd, Silberphosphat und thiosulfosaure Salze reagiren nicht mit Phosphoroxychlorid (4).

Durch Erhitzen desselben mit manchen fein vertheilten Metallen, in Einschmelzröhren auf 200—250° wird es zu Phosphortrichlorid reducirt. So entsteht mit molekularem Silber Trichlorid, Silberoxyd (und Pyrophosphorsäurechlorid); mit fein vertheiltem Kupfer entsteht zwischen 150—200° Phosphorpentoxyd, Pyrophosphorsäurechlorid (2), Kupferphosphid und Kupferchlorür. — Quecksilber reducirt zu Trichlorid; Eisen bildet bei 100° Trichlorid, Phosphorpentoxyd, Eisenchlorür und Eisenphosphat. — Blei ist ohne Einwirkung.

Zink wirkt auf das Oxychlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° unter Abscheidung eines rothen, amorphen Körpers [Phosphoroxyd, P_4O (?) (77)] ein. Aehnlich wirken Aluminium und Magnesium.

Mit Arsen entsteht Phosphor- und Arsentrichlorid, Phosphorpentoxyd und Pyrophosphorsäurechlorid (?) (77).

Auch mit verschiedenen Melallchloriden wie Magnesium-, Aluminium-, Zinnchlorid verbindet sich das Phosphoroxychlorid (31).

Betreffs der Constitution des Phosphoroxychlorides, die je nach der angenommenen Werthigkeit des Phosphors, $\overset{\text{III}}{P}\begin{smallmatrix}-OCl\\ =Cl_2\end{smallmatrix}$ oder $\overset{\text{V}}{P}\begin{smallmatrix}=O\\ \equiv Cl_3\end{smallmatrix}$, aufzustellen ist, sei auf die Literatur verwiesen (64, 75, 77, 80).

Phosphortribromid, Phosphorbromür, PBr_3 (81), entsteht durch direkte Vereinigung von Brom und Phosphor; die Reaction ist sehr heftig, mit Explosion und Feuerscheinung verbunden.

Darstellung: Will man das Tribromid direkt darstellen, so darf der Phosphor nur in äusserst kleinen Stücken nach und nach in trocknes und in einer Kältemischung stehendes Brom eingetragen werden, bis eine farblose Flüssigkeit entstanden ist.

Lieben (82) leitet durch erwärmtes Brom Kohlendioxyd und führt das Gasgemisch über trocknen Phosphor (83), lässt einige Tage stehen und destillirt die durch Decantiren gewonnene

Flüssigkeit. Sobald sich der Phosphor im zuerst gebildeten Bromür gelöst hat, kann man das Brom ohne Gefahr bei Eiskühlung zutropfen lassen.

KEKULÉ (84) giesst eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu der von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und destillirt.

LÖWIG (85), leitet Phosphordampf über erhitztes Bromquecksilber und rectificirt.

SCHORLEMMER (86) verwendet amorphen Phosphor: Derselbe wird in eine mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossene Flasche gebracht, welche einerseits mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden ist, andererseits einen Scheidetrichter trägt, aus der man das Brom zum Phosphor fliessen lässt. Die ersten Tropfen verursachen Feuererscheinung, die jedoch bald aufhört, so dass man später das Brom rascher zufliessen lassen kann. Zuletzt wird das Bromür von dem überschüssigen Phosphor abdestillirt.

Das Phosphortribromid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch; es färbt Haut und Papier dunkelgelb. Spec. Gew. = 2·9249 bei 0°. Siedep. unter 760·2 Millim. Druck 175·3° (83) 175° (84); erstarrt nicht bei — 13·6°. Setzt man das Volumen desselben bei 0° = 1, so ist es bei t° (zwischen 0° und 100°), $V = 1 + 0{\cdot}00084720\, t + 0{\cdot}00000043672\, t^2 + 0{\cdot}000000002528\, t^3$ (83).

Sauerstoff ist ohne Einwirkung, wogegen Schwefel es in Phosphorsulfobromid überführt (87).

Wasser zersetzt das Tribromid in der Kälte langsam, bei 25° rasch zu Bromwasserstoff und phosphoriger Säure (85). Die Umsetzungswärme ist hierbei pro Molekül PBr_3 64100 Cal. (18).

Schwefelwasserstoff führt das Tribromid in Phosphorsulfür uud Bromwasserstoff über.

Chlor verdrängt das Brom und bildet Chlorphosphor.

Quecksilberchlorid erzeugt in derselben Weise Phosphortrichlorid und Quecksilberbromid.

Phosphortribromid löst Phosphor und Jod leicht auf.

Phosphorpentabromid, Phosphorbromid, PBr_5, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phosphor. Es entsteht daher bei Einwirkung von Brom auf Phosphortribromid. Ferner kann es durch Einwirkung von Brom auf mit etwas Jod versetztem Phosphortrichlorid dargestellt werden (87).

Man setzt am besten einen Ueberschuss von Brom hinzu, arbeitet die feste Masse mit einem Glasstabe ordentlich durch und verjagt das überschüssige Brom durch sehr gelindes Erwärmen im Kohlensäurestrom.

Die Bildungswärme beträgt (88):

$$P + Br_5 \text{ (flüssig)} = PBr_5 \text{ (fest)} + 63000 \text{ Cal.}$$
$$P + Br_5 \text{ (Gas)} = PBr_5 \text{ (fest)} + 83000 \text{ Cal.}$$
$$P + Br_5 \text{ (fest)} = PBr_5 \text{ (fest)} + 62300 \text{ Cal.}$$

Das Phosphorpentachlorid ist fest, citronengelb, schmilzt beim Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu rhomboidalen Krystallen erstarrt; giebt bei höherem Erhitzen rothen Dampf, der sich zu gelben Nadeln condensirt. Bei langsamem Abkühlen erstarrt die geschmolzene Masse zu rothen, bei schnellem zu gelben Krystallen; die rothen Krystalle werden beim Reiben gelb (91).

Beim Erhitzen (schon bei 100°) dissociirt das Phosphorpentabromid in Brom und Tribromid, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Leitet man durch die beim Erwärmen auf 100° erhaltene Flüssigkeit Kohlendioxyd, so entweicht Brom und Phosphortribromid bleibt zurück.

Das Pentabromid raucht stark an der Luft; an feuchter Luft zerfliesst es

und bildet Phosphoroxybromid. Wasser zerlegt es unter bedeutender Wärmeentwicklung in Bromwasserstoff und Phosphorsäure:

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2HBr$$
$$POBr_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HBr$$
$$PBr_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HBr.$$

Auf Hydroxyde wirkt es ähnlich wie das Pentachlorid, jedoch weniger energisch.

Wasserstoff ist ohne Einwirkung auf Phosphorpentabromid; Phosphorwasserstoff erzeugt zunächst Phosphortribromid, dann auch Phosphor und Bromwasserstoff.

Wasserfreie Borsäure bildet etwas Borbromid (89); entwässerte Oxalsäure Phosphoroxybromid, Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

In Sauerstoff entzündet Phosphorbromid sich bei 200° unter Ersatz des Broms durch Sauerstoff (50).

Schwefel wirkt in der Kälte nicht ein; Schwefelwasserstoff liefert Phosphorsulfobromid und Bromwasserstoff. — Antimonsulfür erzeugt Antimontribromid und Phosphorsulfobromid (91).

Phosphorpentabromid reagirt in höherer Temperatur mit Metallen unter Bildung von Phosphormetall und Metallbromid; ebenso vereinigt es sich mit manchen Oxyden wie mit Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, mit letzterem sogar unter Glüherscheinung.

Chlor verdrängt das Brom des Bromids und bildet Pentachlorid, Jod bildet Phosphortribromid und Jodpentabromid; Jodwasserstoff ist ohne Wirkung.

Phosphoroxybromid, $POBr_3$, wurde zuerst von GLADSTONE (87) durch Zerfliessenlassen von Phosphorpentabromid an feuchter Luft dargestellt und als eine bei etwa 180° siedende Flüssigkeit beschrieben; RITTER zeigte (92) dann, dass es eine bei 45—46° schmelzende Substanz sei.

Ausser auf den bei Phosphorpentabromid erwähnten Wegen kann man das Oxybromid sehr bequem darstellen (93), wenn man zu Phosphortrichlorid zunächst die berechnete Menge Wasser zufügt, um es in Phosphoroxychlorid überzuführen und dann 6 At. Brom auf je 2 Mol. angewandtes Phosphorchlorür tropfenweise zufliessen lässt.

Schliesslich entsteht das Oxybromid auch direkt unter Explosion beim Einleiten von Sauerstoff in siedendes Phosphortribromür (94)

Das Phosphoroxybromid bildet farblose, grosse Blätter vom Schmp. 55° (92) und dem Siedep. 193° (195°). Das spec. Gew. ist = 2·822; die Dampfdichte wurde zu 10·06 (ber. 9·916) gefunden.

Die Bildungswärme beträgt (88):

$$P + O + Br_3 \text{ (flüssig)} = POBr_3 \text{ (fest) } 108000 \text{ Cal. und}$$
$$P + O + Br \text{ (Gas)} = POBr_3 \text{ (fest) } 120000 \text{ Cal.}$$

Durch Wasser wird es leicht in Bromwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Durch Einwirkung von Chlorbrom wird je nach der Menge desselben das Brom durch Chlor ersetzt:

$$POBr_3 + BrCl = POBr_2Cl + 2Br$$
$$POBr_3 + 2BrCl = POBrCl_2 + 4Br$$
$$POBr_3 + 3BrCl = POCl_3 + 6Br.$$

An Stelle der Verbindung $POBrCl_2$ entsteht aber vielleicht nur ein Gemenge von $POBr_3$ und $POCl_3$ (95).

Chlor ersetzt das Brom leicht; Brom bildet mit Oxybromid gelbe Krystalle, die in der Wärme wieder in die Componenten zerfallen.

Zinn und Antimon entziehen dem Phosphoroxybromid ebenfalls Brom (92).

Phosphor wirkt nicht ein; Antimonchlorür liefert Antimonbromür und Schwefelphosphor; Schwefelwasserstoff scheint Phosphorbromid zu bilden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxybromid und lässt es auf Zusatz von Wasser unverändert fallen. Es wird ferner von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Terpentinöl aufgenommen.

Dibromtrichlorphosphor, PBr_2Cl_3, entsteht aus Phosphortrichlorid und Brom (96).

Darstellung: Lässt man Brom zu Phosphortrichlorid fliessen, so entstehen unter Erwärmung zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere leicht bewegliche hellrothe, und eine untere, ölige von dunkler Färbung. Die erstere ist wesentlich PCl_3, die untere PBr_2Cl_3; hat man beide Substanzen im Verhältniss der Moleculargewichte zusammengebracht, so erstarrt das ganze in der Kälte zu einer gelbrothen, krystallinischen Masse, die sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in zwei Schichten trennt.

Es bildet gelbrothe Krystalle, die bei 35° schmelzen.

Tetrabromtrichlorphosphor, PBr_4Cl_3, wird aus der vorigen Verbindung oder aus Phosphortrichlorid und Brom oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phosphorpentabromid dargestellt. — Es bildet dunkelrothe Krystalle mit blauem Reflex (95).

Octobromtrichlorphosphor, PCl_3Br_8, entsteht durch Einwirkung von 4 Mol. Brom auf Phosphortrichlorid, sowie von Chlorbrom auf Phosphorpentabromid. — Es stellt braune Nadeln mit grünem Reflex dar (95).

Heptabromdichlorphosphor, PBr_7Cl_2, entsteht durch rasches Sublimiren der vorigen Verbindung; auch aus Phosphortrichlorid und Brom. — Es bildet prismatische Krystalle (97).

Monobromtetrachlorphosphor, $PBrCl_4$, wird aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen ihrer Lösung in Phosphortrichlorid, oder auch aus Phosphortrichlorid und Chlorbrom erhalten. — Es bildet gelbe Krystalle (97).

Ueber die Constitution dieser Verbindungen s. die Literatur (95, 96, 97).

Phosphoroxybromchlorid, $POBrCl_2$, wurde von MENSCHUTKIN (98) durch Einwirkung von Brom auf Aethoxylphosphorchlorür, $PCl_2(OC_2H_5)$, dargestellt; es entsteht ferner durch Reaction zwischen Phosphorpentabromid und Pyrophosphorsäurechlorid (99), sowie von 1 Mol. Chlorbrom auf 1 Mol. Phosphoroxybromid (100). — Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 135—37° (137·6° THORPE) siedet. Spec. Gew. bei 0° = 2·059; = 2·12065, beim Siedepunkt = 1·83844 (75). Es erstarrt beim Abkühlen in blättrigen Krystallen, die bei 11° schmelzen und wahrscheinlich mit Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid isomorph sind. Bei mehrtägiger Destillation, schnell beim Erhitzen im geschlossenen Rohre, zerfällt es in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid (101).

Mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff; mit wenig Alkohol entsteht Aethoxylphosphoroxychlorid, $POCl_2(OC_2H_5)$.

Phosphoroxydibromchlorid, $POBr_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Chlorbrom auf Phosphoroxybromid. Siedep. 150—60°. Zerfällt sehr leicht in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid.

Phosphordijodid, Phosphorjodür, Zweifach-Jodphosphor, PJ_2, wurde zuerst von CORENWINDER dargestellt (102).

Jod und Phosphor vereinigen sich selbst bei — 24° unter starker Wärmeentwicklung und Entzündung des übrigen Phosphors, wenn Luft zutreten kann; es entsteht dabei gleichzeitig rother Phosphor, der dem Jodür beigemengt bleibt (4, 103).

Es bildet sich weiter durch Einwirkung von Jod auf Phosphorwasserstoff (104); desgleichen von Jod in Eisessig auf Phosphortrichlorid (105).

Darstellung (102). Man löst 1 At. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und trägt in die Lösung 2 At. Jod ein. Es entsteht eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit orangefarben wird. Kühlt man nunmehr auf 0° ab, so füllt sich das Gefäss nach einigen Stunden mit Krystallen; auch durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Kohlensäurestrom erzielt man Krystalle des Jodids (106).

Um die Krystalle von anhängendem Schwefelkohlenstoff zu befreien, leitet man im Wasserbade einen trocknen Luftstrom darüber.

Das Phosphordijodid bildet hellorangerothe, lange Säulen vom Schmp. 110°. Es zersetzt sich mit Wasser zu phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoff, Jodwasserstoff und gelben Flocken, welche früher für amorphen Phosphor (107) gehalten wurden, nach RUEDORFF (108), aus festem Phosphorwasserstoff, P_4H_2, nach GAUTIER (109), aus einer Sauerstoffhaltigen Verbindung, P_5H_3O, bestehen sollen,

Die Jodide des Phosphors tauschen beim Erhitzen im Sauerstoffstrome das Jod unter Entzündung gegen Sauerstoff aus (110).

Die Bildungswärme des Phosphordijodids (88) beträgt:

$$P\ (\text{fest}) + J_2\ (\text{fest}) = PJ_2\ (\text{fest}) + 9880\ \text{Cal., und}$$
$$P\ (\text{fest}) + J_2\ (\text{gasförmig}) = PJ_2\ (\text{fest}) + 20680\ \text{Cal.}$$

Phosphortrijodid, dreifach Jodphosphor, PJ_3, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man die Lösung von 1 At. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und 3 At. Jod in demselben Lösungsmittel bei Abschluss von Luft durch Abdunsten stark concentrirt und darauf in eine Kältemischung bringt. — Es bildet grosse, rothe Säulen, die bei 55° schmelzen und bei höherem Erhitzen unter Jodabgabe sieden. Es ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich in feuchter Luft augenblicklich. Mit Wasser bildet es Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure unter Abscheidung orangegelber Flocken.

Bildungswärme: + 10900 (88).

HAMPTON (111), hat die Existenz eines Phosphorpentajodids, PJ_5, wahrscheinlich gemacht.

BURTON (112), erhielt als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethyljodid ein Phosphoroxyjodid, $P_3J_6O_8$, in rothen, sublimirbaren, gegen 140° schmelzenden Kryställchen.

Phosphortrifluorid, Phosphorfluorür (113, 114), PFl_3, entsteht bei der Einwirkung von Kupferphosphür auf Bleifluorid; sowie beim Zutropfen von Arsenfluorür zu Phosphortrichlorid. — Es ist ein farbloses Gas, welches im CAILLETET'schen Apparate bei 24° selbst durch einen Druck von 180 Atm. nicht verflüssigt wird, wohl aber bei rascher Ausdehnung des Gases auf 50 Atm. Bei — 10° und 40 Atm. Druck geht es in eine farblose Flüssigkeit über, die Glas nicht angreift.

Das Gas lässt sich nur entzünden, wenn es mit reinem Sauerstoff gemischt ist; ein Gemisch von 4 Mol. Phosphortrifluorid und 2 Mol. Sauerstoff explodirt heftig beim Durchschlagen des elektrischen Funkens unter Bildung von Phosphoroxyfluorid, $POFl_3$ (115), eines an der Luft rauchenden Gases, das von Wasser lebhaft aufgenommen wird.

Das Phosphortrifluorid raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nur sehr langsam unter Bildung von phosphoriger Säure absorbirt.

In der Hitze zerfällt Phosphortrifluorid, wobei das Fluor sich mit dem Glase zu Fluorsilicium verbindet. Auch bei Berührung mit Platinschwamm zersetzt sich das Phosphortri- (auch das Penta-) fluorid in der Glühhitze und liefert ein vielleicht freies Fluor enthaltendes Gas. Der elektrische Funke führt bei längerem Durchschlagen das Phosphortrifluorid unter Abscheidung von Phosphor in Pentafluorid über (116).

Das Gas wird von Brom leicht unter Bildung von Phosphorbromofluorid, PBr_2Fl_3, einer an der Luft rauchenden und sich mit Wasser heftig zersetzenden Flüssigkeit, absorbirt (115).

Dieselbe zersetzt sich, besonders beim Erwärmen, leicht zu Phosphorpentabromid und Phosphorpentafluorid.

Berthelot beobachtete bei der Einwirkung von Kalilauge die Bildung einer fluorphosphorigen Säure, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit der Fluorborsäure oder der Siliciumfluorwasserstoffsäure zu correspondiren scheint (117) (cf. 4).

Phosphorpentafluorid, PFl_5, entsteht durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphorpentachlorid (118), $5AsFl_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PFl_5$. Es lässt sich ferner gewinnen (s. o.) durch Erhitzen von Phosphorbromfluorid; im letzteren Falle fängt man das Gas über Quecksilber auf und lässt es, um das mit verflüchtigte Brom zu binden, einige Zeit mit dem Metall in Berührung (119).

Das Phosphorpentafluorid ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechendem Geruch, das die Luftröhren und die Schleimhäute stark angreift; sein spec. Gew. wurde gefunden zwischen 4·362—4·39 (ber. 4·3633 für PFl_5) (118); 4·5—4·48 (119, 120) und dadurch ein wichtiger Beweis für die Pentavalenz des Phosphors erbracht. Bei 7° und 12 Atm. Druck ist es noch nicht verdichtet und weicht vom Mariotte'schen Gesetze nicht merklich ab. Das Gas greift Glas allmählich an; es liefert mit Ammoniak eine feste, gelblich weisse Verbindung, $2PFl_5 \cdot 5NH_3$.

Lässt man durch Phosphorpentafluorid Inductionsfunken schlagen, so wird es in Trifluorid und Fluor — das vom Glase aufgenommen wird — zerlegt.

Im Cailletet'schen Apparate verflüssigt sich das Phosphorpentafluorid bei 16° und 46 Atm. Druck. Wird der Druck plötzlich aufgehoben, so entsteht ein schneeartiges Produkt; bei 125 At. ist der kritische Punkt erreicht, und die Trennungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit verschwindet. —

Fluoride des Phosphors entstehen auch bei der Einwirkung von Fluorblei auf Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid (121).

Phosphoroxyfluorid, $POFl_3$ (s. o.), entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Fluoride (122).

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.*)

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff, zu dem er eine grosse Affinität besitzt, in mehreren Verhältnissen. Er bildet folgende

*) 1) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. I, 2, pag. 107. 2) Le Verrier, Ann. chim. phys. 65, pag. 257. 3) Reinitzer und Goldschmidt, Ber. 1880, pag. 845; Wien. Akad. Ber., 2. Abth. 81, pag. 820. 4) Gautier, Compt. rend. 76, pag. 49 u. 173; (5) s. auch Schrötter, Wien. Akad. Ber. 8, pag. 246 u. Reinitzer, Ber. 1881, pag. 1884. 6) Dulong, Ann. chim. phys. 2, pag. 141. 7) Rose, Pogg. Ann. 9, pag. 225 u. 361; 12, pag. 77 u. 288. 8) Wurtz, Ann. Chem. 18, pag. 48; 43, pag. 318; Compt. rend. 18, pag. 702. 9) Winkler, Pogg. Ann. 111, pag. 443. 10) Oppenheim, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163. 11) Thomsen, Ber. 1874,

Oxyde:	Säuren:
Phosphoroxyd, P_4O	Unterphosphorige Säure, H_3PO_2
Phosphortrioxyd, P_4O_6	Phosphorige Säure, H_3PO_3
	Pyrophosphorige Säure, $H_4P_2O_5$
	Unterphosphorige Säure, H_2PO_3
	Orthophosphorsäure, H_3PO_4
Phosphorpentoxyd, P_2O_5	Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$
	Metaphosphorsäure, HPO_3.

Phosphoroxyd, P_4O (1), entsteht beim Stehen von Phosphor in Phosphortrichlorid oder Aether an der Luft (2); beim unvollständigen Verbrennen von Phosphor oder bei Einwirkung oxydirender Substanzen wie Jodsäure, Ueberjodsäure bei Gegenwart von Wasser (1); beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Zink (3).

Es bildet ein gelbes bis rothes Pulver, ist geruch- und geschmacklos; schwärzt sich mit Ammoniakdämpfen und entwickelt mit Kalilauge Phosphorwasserstoff. Es reducirt Gold-, Silber und Quecksilbersalze.

Ein ebenfalls P_4O zusammengesetztes Phosphoroxyd entsteht beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Phosphor auf 250°; dasselbe unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, dass es von Alkalien nicht angegriffen wird, Silberlösung nicht reducirt und in seinem Verhalten sich mehr dem amorphen Phosphor nähert. Sein spec. Gew. ist 1·48.

GAUTIER (4) erhielt aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure bei 79° eine lebhaft gelbe Verbindung, der er die Formel P_4HO giebt, dieselbe giebt bei 265° viel Phosphorwasserstoff und bei 350—360° viel gewöhnlichen Phosphor ab.

Aus Jodphosphor und wenig warmem Wasser entsteht die gelbe Verbindung, P_8H_2O, aus der sich bei 272° ein Körper $P_{12}H_3O_3$ (3) bildet. — (5).

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2, wurde 1826 von DULONG entdeckt; ihre Zusammensetzung wurde von H. ROSE ermittelt. — Salze der unterphosphorigen Säure entstehen beim Zersetzen des Phosphorbariums, Phosphorstrontiums und Phosphorcalciums (6), sowie beim Erwärmen von Phorphor mit Kalilauge (7),

pag. 994. 12) cf. GEUTHER und PONNDORF, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 10, Suppl. 2, pag. 45 u. 49. 13) RAMMELSBERG, Chem. soc. J. (2) 11, pag. 13. 14) PONNDORF, Jen. Zeitschr. f. Naturw. u. Med. 10, Suppl. 2, pag. 45. 15) JEAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 374. 16) Jen. Zeitschr. f. Naturw. u. Med. 7, pag. 380; 10. Suppl., pag. 2, 45, 97, 104; Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 359. 17) REINITZER, Ber. 1881, pag. 1884. 18) THOMSEN, Compt. rend. 86, pag. 628; 87, pag. 575 u. 667. 19) WÖHLER u. FRERICHS, Ann. Chem. 65, pag. 347. 20) PERSONNE u. DYBKOWSKY, Jahresber. 1866, pag. 735. 21) ROTHER, Jahresber. 1879, pag. 225. 22) THOMSEN, Ber. 1874, pag. 996. 23) HURTZIG und GEUTHER, Ann. Chem. 111, pag. 159. 24) GROSHEINTZ, Bull. soc. chim. (2) 27, pag. 433. 25) DROQUET, POGG. Ann. 12, pag. 628; CORNE, J. pharm. chim. (4) 27, pag. 100; Chem. Centralbl. 1878, pag. 162; Jahresber. 1882, pag. 246. 26) RAMMELSBERG, cf. 1. 27) VIRGIER, Bull. soc. chim. (2) 11, pag. 125. 28) cf. GUSTAVSON, Jahresber. 1867, pag. 139. 29) cf. ORDINAIRE, Compt. rend. 64, pag. 363. 30) GEUTHER, Journ. pr. Chem. (2) 8, pag. 359. 31) L. AMAT, Compt. rend. 106, pag. 1400. 32) VOLHARD, Ann. Chem. 211, pag. 9. 33) PELLETIER, CRELL's Ann. 1796 2, pag. 449. 34) THÉNARD, Ann. chim. phys. 85, pag. 326. 35) DULONG, Ann. chim. phys. 2, pag. 141. 36) cf. PAGELS, Journ. pr. Chem. 69, pag. 24. 37) SALZER, Ann. Chem. 187, pag. 322; 194, pag. 28; 211, pag. 1; 232, pag. 114 u. 271. 38) P. DRAWE, Ber. 21, pag. 3402. 39) JOLY, Compt. rend. 101, pag. 1058; 102, pag. 110, 259, 760, 1065. 40) PHILIPP, Ber. 18, pag. 749. 41) SÄNGER, Ann. Chem. 232, pag. 1. 42) CORNE, Jahresber. 1882, pag. 246. 43) v. GRABOWSKY, Ann. Chem. 136, pag. 119. 44) DAVY, Ann. chim. phys. 10, pag. 218 45) LAUTE

Barytwasser oder Kalkmilch; ferner beim Kochen von Phosphor mit Schwefelbaryumlösung (8); beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Alkalilauge oder Erdalkalihydroxydlösungen (9); bei langsamem Zuleiten von Sauerstoff zu P_2H_4 (8); und beim Erhitzen von Phosphor mit syrupdicker Phosphorsäure auf 200° (10). Die freie unterphosphorige Säure wird durch Zersetzen ihres Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Darstellung: Man löst zweckmässig 285 Grm. (= 1 Mol.) reines unterphosphorigsaures Baryum $Ba(PH_2O_2)_2 + H_2O$ in etwa 5 Liter Wasser und setzt zu der Lösung 98 Grm. (= 1 Mol.) mit dem 3—4 fachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure H_2SO_4 hinzu. (Von gewöhnlicher concentrirter Säure ist ungefähr 101·5 Grm. erforderlich). Man schüttelt gut durch und zieht nach völligem Absetzen des Baryumsulfats die Flüssigkeit mit einem Heber ab. Dann verdampft man dieselbe in einer Porcellanschale bis auf etwa $\frac{1}{10}$ ihres ursprünglichen Volumens worauf man sie in einer Platinschale mit eingesetztem Thermometer weiter einengt. Hat die Lösung 105° erreicht, so filtrirt man sie und setzt das Eindampfen, ohne dass Sieden eintritt, fort. Man erhitzt zunächst auf 110°, dann nach einer Viertelstunde auf ca. 130° bis höchstens 138°, worauf man nach etwa 10 Minuten in ein mit Stöpsel versehenes Glassgefäss filtrirt. Die Säure krystallisirt beim Abkühlen auf einige Grade unter 0° entweder sogleich oder beim Reiben des Bodens mit einem Glasstabe.

Die reine Säure bildet weisse, grosse Blätter vom Schmp. 17·4°, bei gewöhnlicher Lufttemperatur schmilzt sie allmählich, erstarrt aber wieder beim Abkühlen durch kaltes Wasser. Sie zeigt sehr schön die Phenomene der Ueberschmelzung; selbst nicht völlig concentrirte Säure scheidet beim Hineinwerfen einiger Krystallsplitter zahlreiche Krystalle ab.

Beim Erhitzen zerfällt sie in PH_3 und Phosphorsäure; an der Luft oxydirt sie sich zu phosphoriger Säure (13); Wasserstoff im *status nascens* führt sie in Phosphorwasserstoff über; Jodwasserstoff in Jodphosphonium (14).

Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bildet sie Phosphorsäure, Schwefel und Schwefeldioxyd (8); ebenso wird sie durch Chlor, Brom, Salpetersäure und viele Metalloxyde zu Phosphorsäure oxydirt (1). Bleisuperoxyd liefert phosphorigsaures Blei (8). Auch Kaliumpermanganat oxydirt sie leicht und vollständig zu Phosphorsäure (15).

MANN, Ann. Chem. 113, pag. 240. 46) HAUTEFEUILLE und PERREY, Compt. rend. 99, pag. 33. 47) MÜLLER-ERZBACH, Verh. nat. Ver. Bremen 1881, pag. 215. 48) LEHMANN, Chem. Centralblatt 1878, pag. 495. 49) DAUBRÉE, Monit. sc. (3) 9, pag. 1173. 50) RICCIARDI, Gazz. chim. ital. 11, pag. 480. 51) LEEDS, Ann. Chem. 200, pag. 286. 52) LLOYD, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 151; Jahresber. 1880, pag. 270. 53) REINSCH, Journ. pr. Chem. 28, pag. 385; Ann. Chem. 48, pag. 205. 54) cf. LIEBIG, Ann. Chem. 11, pag. 260; BUCHNER, Repert. 66, pag. 215. 55) HORN, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 468. 56) ZIEGLER, Pharm. Centr. 26, pag. 421. 57) MARKVE, Arch. Pharm. (3) 9, pag. 531. 58) WENZEL, Pharm. J. Trans. (3) 14, pag. 24. 59) RUNYON, Daselbst (3) 14, pag. 24 u. 48. 60) PETTENKOFER, Ann. Chem. 138, pag. 57. 61) JOLY, Compt. rend. 102, pag. 316. 62) LIEBIG, Ann. Chem. 9, pag. 255. 63) NEUSTADL, Dingl. pol. J. 159, pag 441. 64) BERZELIUS, Lehrb. 2, pag. 61. 65) THOMPSON, Pharm. J. Trans. 8, pag. 523; Jahresber. 1849, pag. 229. 66) PERSOZ, Compt. rend. 49, pag. 91. 67) COLSON u. HOUZÉ, Bull. soc. chim. (2) 33, pag. 563; Chem. Ind. 1880, pag. 140. Pat. 68) THOMAS u. TROYNAM, Ber. 1884, pag. 1847. Pat. 69) SCHIWA, Ber. 1884, pag. 391. Pat. 70) A. ROSE, Chem. Ztg. 1881, pag. 160. 71) SCHIFF, Ann. Chem. 113, pag. 183. 72) PÉLIGOT, Journ. pr. Chem. 26, pag. 169. 73) THOMSEN, Ber. 1874, pag. 996. 74) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 3. 75) GLADSTONE, Chem. soc. J. (2) 8, pag. 101 u. 147. 76) WATTS, Chem. News 12, pag. 160. 77) LUCKOW, Zeitschr. anal. Chem. 1880, pag. 1. 78) BARTOLI u. PAPASOGLI, Gazz. chim. ital. II, pag. 239 u. 468; 12, pag. 113, 117 u. 225. 79) NADINA SIEBER, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 598. 80) ROSS, Chem. News 46, pag. 179.

Die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel: Aus Gold-, Silber-, Kupferlösungen scheidet sie die Metalle ab; aus Sublimatlösung Calomel oder Quecksilber.

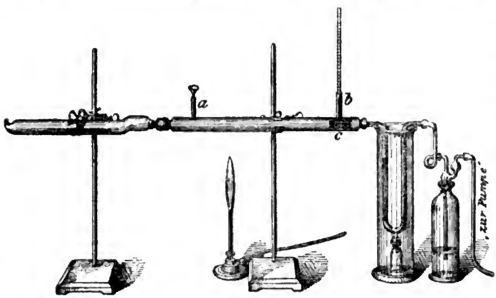
Fügt man zur Lösung eines unterphosphorigsauren Salzes eine salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat und dann einige Tropfen Schwefeldioxydlösung, so fällt ein blauer Niederschlag (Mo_3O_8?) (174).

Phosphortrichlorid erzeugt mit ihr phosphorige Säure, Phosphor und Chlorwasserstoff (16); Phosphorpentachlorid liefert Phosphoroxychlorid, Trichlorid und Chlorwasserstoff; und Phosphoroxychlorid giebt Phosphor, Phosphorchlorür, Metaphosphorsäure und Chlorwasserstoff.

Die unterphosphorige Säure ist einbasisch; ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Ihre Salze heissen Hypophosphite.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_4O_6, entsteht beim Verbrennen von Phosphor, bei ungenügendem Luftzutritt (17).

Darstellung (THORPE) (s. Fig. 255). Ein mit einigen Stangen Phosphor beschicktes, an einer Seite bajonettförmig ausgezogenes Verbrennungsrohr steht auf dieser Seite mit einem Metallkühler, dessen einer Tubus *b* ein Thermometer trägt, in Verbindung. An den Kühler ist ein U-Rohr angesetzt, welches am Grunde der Biegung einen Ansatz hat, der mittelst eines gut schliessenden Korkes in eine kleine Vorlage geführt ist. Das Rohr steht mit einer concentrirten Schwefelsäure enthaltenden



(Ch. 255.)

81) SCHLÖSING, Bull. soc. chim. (2) 2, pag. 350. 82) BUNSEN, Ann. Chem. 138, pag. 257. 83) PILTER, Chem. Ind. 1878, pag. 398. 84) THOMSEN, POGG. Ann. 140, pag. 530. 85) s. BERTHELOT u. LONGUININE, Jahresber. 1875, pag. 69; JOLY, Compt. rend. 94, pag. 529; RERTHELOT, Compt. rend. 86, pag. 1392. 86) KOSTITSCHEFF, Ber. 1880, pag. 2402; FIEDLER, Landw. Versuchsst. 26, pag. 135. 87) PELIGOT, Ann. chim. phys. 73, pag. 286; Journ. pr. Chem. 21, pag. 169. 88) BRAUN, Zeitschr. anal. Chem. 3, pag. 468. 89) SCHWARZENBERG, Ann. Chem. 65, pag. 161. 90) HURTZIG u. GEUTHER, Ann. Chem. 111, pag. 159. 91) H. ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 13. 92) GLADSTONE, Chem. soc. J. (2) 5, pag. 435. 93) WEBER, Ann. Phys. 76, pag. 21. 94) GIRARD, Compt. rend. 56, pag. 797. 95) SABATIER, Compt. rend. 108, pag. 804. 96) SABATIER, Compt. rend. 108, pag. 738. 97) FLEITMANN u HENNEBERG, Ann. Chem. 65, pag. 306. 98) Ann. Chem. 61, pag. 53. 99) KRAUT und UELSMANN, Ann. Chem. 188, pag. 99. 100) L. JAWEIN u. THILLOT, Ber. 22, pag. 654. 101) WEBER, POGG. Ann. 73, pag. 137. 102) STRUVE, Journ. pr. Chem. 44, pag. 299; 54, pag. 288; 58, pag. 493; Pharm. Centr. 1854, pag. 97; HEIDEPRIM, Journ. pr. Chem. 50, pag. 511; MARCHAND u. SCHEERER, Journ. pr. Chem. 46, pag. 401; RAMMELSBERG, POGG. Ann. 80, pag. 447. 103) V. D. PFORDTEN, Ber. 1882, pag. 1929; SELIGSOHN, Journ. pr. Chem. 67, pag. 470; PEMBERTON, Chem. News 46, pag. 44; FINKENER, Ber. 1878, pag. 1638; Dingl. pol. J. 230, pag. 511; dagegen KÖNIG, Landw. Versuchsst. 26, pag. 360. 104) STÄDELER, Ann. Chem. 109, pag. 313. 105) KNOP, Chem. Centr. 1857, pag. 691 u. 861; 1858, pag. 102; TH. PETERSEN, Verh. geol. Reichsanst. 1869, pag. 80; OGILVIE, Chem. News 21 pag. 205; ATKINSON, Chem. News 35, pag. 127; Zeitschr. anal. Chem. 1879, pag. 477: HABEL,

und diese endlich mit einer Luftpumpe in Verbindung. Das durch den Metallkühler gehende Flasche, Destillationsrohr ist an dem nach dem U-Rohre zu gelegenen Ende *c* mit Glaswolle beschickt, um amorphe Nebenprodukte festzuhalten. Bei Ausführung des Versuchs wird der Phosphor bis zur Entzündungstemperatur erwärmt und die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt; nach etwa ¼ Stunde wird das Wasser im Metallkühler auf 20°, gegen Ende der Reaction auf 60° erwärmt. Das Phosphorigsäure-Anhydrid gelangt dann, nur durch wenig Phosphor verunreinigt, in das gekühlte U-Rohr und kann aus diesem durch gelindes Erwärmen in die darunter befindliche Vorlage getrieben werden.

Das Phosphorigsäure-Anhydrid, P_4O_6 (THORPE, Chem. News 1890. 61, pag. 140; Chem. Soc. J. 1890, pag. 545), bildet baumartige Massen von weissen Krystallen, die bei 23° schmelzen und bei 173° sieden. Es hält sich im Dunkeln bei verschlossener Röhre unverändert, wird aber am Lichte, namentlich in hellem Sonnenscheine, schnell dunkelroth. Der Körper absorbirt bei normaler Temperatur und gewöhnlichen Druck langsam Sauerstoff und zwar findet die Vereinigung zu P_2O_5 nur zwischen dem Dampfe des Oxyds und Sauerstoff statt. Unter vermindertem Druck erfolgt die Verbindung unter Glüherscheinung, welche bei Gegenwart von Ozon an Intensität zunimmt; beim Comprimiren des Sauerstoffs hört das Leuchten auf, bei allmählichem Erwärmen des Oxydes nimmt die Leuchtkraft beständig zu, bis sich bei einer bestimmten Temperatur die Masse entzündet. In erwärmten Sauerstoff gebracht, verbrennt die Substanz sofort mit glänzender Flamme, ebenso in Chlor. Auch Alkohol entzündet sie und beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. In Wasser erfährt sie nur sehr allmählich Veränderung, und löst sich darin nur in geringer Menge.

Bildungswärme: $P + \frac{3}{2}O_2 = \frac{1}{2}P_2O_3 < + 37400$ (18).

Das Phosphortrioxyd zeigt Knoblauchgeruch; es ist nach WOHLER und FRERICHS (19) giftig, nach PERSONNE und DYBKOWSKY (20) nicht giftig.

Phosphorige Säure, H_3PO_3, entsteht bei der Zersetzung der Phosphorhalogene durch Wasser, ferner beim Auflösen von Phosphor in verdünnter Salpetersäure, sowie bei der Oxydation desselben an feuchter Luft oder durch Kupfersulfatlösung; desgleichen bildet sie sich durch Oxydation von unterphosphoriger

Vierteljahschr. pr. Pharm. 7, pag. 74; BERTRAND, Mon. scientif. 13, pag. 1107; DÉSCHAMPS, J. Pharm. 29, pag. 15; SONNENSCHEIN, Journ. pr. Chem. 53, pag. 339; FRESENIUS, Qualitative Analyse. 106) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. 45, pag. 258 u. 263. 107) MERZ, Journ. pr. Chem. 80, pag. 487. 108) SELMI, Ber. 1876, pag. 344. 109) ROSS, Chem. News 32, pag. 217. 110) SCHWEITZER, Z. anal. Chem. 1870, pag. 84. 111) SCHWEIKERT, Ann. Chem. 145, pag. 57. Z. anal. Chem. 1868, pag. 246. 112) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. 45, pag. 258 u. 263. 113) ILYREN, Journ. pharm. 21, pag. 28; KNAPP, Z. anal. Ch. 1865, pag. 151; Chem. Centr. 1866, pag. 270; PRIBRAM, Viert. pr. Chem. 15, pag. 184. 114) CLASSEN, Quantitive Analyse. 115) MALY, Z. anal. Chem. 15, pag. 417. 116) FRESENIUS, Quantitative Analyse II, pag. 263. 117) A. GRETE, Ber. 21, pag. 2762. 118) SCHINDLER, Z. anal. Chem. 27, pag. 142; MOLLENDA, Z. anal. Chem. 1883, pag. 155; SCHLICKUM, Arch. Pharm, (3) 15, pag. 325; STOLBA, Z. anal Chem. 1877, pag. 100; THOMSEN, Chem. News 47, pag. 123 u. 135; Z. anal. Chem. 1885, pag. 222; BONGARTZ, Arch. Pharm. 22, pag. 1 u. 846; EMMERLING, Landw. Jahrb. 10, pag. 955; TOBIAS, Ber. 1882, pag. 2452; MALY u. HINTERRGGER, Z. anal. Chem. 1876, pag. 417; JONES, Chem. News 12, pag. 13; DAVY, Phil. Mag. 19, pag. 181; Journ. pr. Chem. 80, pag. 380; BREED, Ann. Chem. 78, pag. 100; STODDART, Am. Chem. 6, pag. 20; RÄWSKY, Jahresber. 1847 48, pag. 945; 1849. pag. 571; FRESENIUS u. WILL, Ann. Chem. 50, pag. 79; MOHR, Z. anal. Chem. 1863, pag. 250; POGG. Ann. 73, pag. 132; WACKEWODER u. LUDWIG, Arch. Pharm. 56, pag. 265 u. 283; E. FLEISCHER, Z. anal. Chem. 1865, pag. 19; 1867, pag. 28; PERROT, Compt. rend. 93, pag. 495; KRATSCHMER und SZTANKOVANSKY, Z. anal. Chem. 21,

Säure durch Metalloxyde, Metallsalze oder Schwefeldioxyd, im letzten Falle unter Abscheidung von Schwefel (21).

Darstellung: Zur Darstellung der phosphorigen Säure sind eine Reihe Vorschriften gegeben worden, die alle mehr oder minder brauchbar sind. Nur die besten mögen hier Platz finden:

1. Man zersetzt in früher beschriebener Weise (s. Phosphortrichlorid) Phosphorchlorür durch Wasser, dampft die erhaltene Flüssigkeit ein und erhitzt sie schliesslich bei eingelegtem Thermometer bis auf 180°. Man erhält dann eine syrupöse Masse, die nach einiger Zeit erstarrt. Bringt man in die dicke Flüssigkeit einen Krystall von phosphoriger Säure, so erstarrt die ganze Masse sofort unter Wärmeentwicklung (22).

2. Man bringt in eine mit Rückflusskühler versehene Retorte 3 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Phosphortrichlorid und erwärmt schliesslich, bis die anfangs schaumige Masse zur klaren Flüssigkeit geworden ist. Man erhält reine phosphorige Säure, die beim Erkalten erstarrt: $PCl_3 + 3C_2H_2O_4 = H_3PO_3 + 3CO_2 + 3CO + 3HCl$ (23).

3. Man leitet durch Phosphortrichlorid, das auf 60° erhitzt ist, einen trocknen Luftstrom und lässt diesen darauf durch 2 mit je 100 Grm. eiskalten Wassers gefüllte Flaschen gehen. Nach 4 Stunden ist der Inhalt der ersten Flasche in eine Krystallmasse verwandelt, die abgesaugt und mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen wird (24).

Im Uebrigen s. (25).

Die phosphorige Säure bildet beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum über Schwefelsäure durchsichtige Krystalle; gewöhnlich erhält man sie als farblos krystallinische Masse, die bei 74° (23); 70·1° (22) schmilzt. Eine Beimengung von Phosphorsäure verhindert die Krystallisation (26).

Die Bildungswärme der krystallisirten phosphorigen Säure aus den Elementen (P, H_3, O_3), ist pro Molekül 227680, die der geschmolzenen 224610 Cal. Die Lösungswärme der krystallisirten Säure ist 130 Cal., die der geschmolzenen 2940 und die Schmelzwärme 3070 Cal. (22).

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, auch ihrer conc. Lösung zerfällt die Säure in PH_3 und Phosphorsäure (1, 27); auch scheidet sich Phosphor dabei ab (23).

An der Luft oxydiren sich die Krystalle nur sehr langsam. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Phosphorwasserstoff. — Schwefeldioxyd bildet Schwefel-

---

pag. 523; LECONTE, Compt. rend. 29, pag. 55; PINCUS, Journ. pr. Chem. 76, pag. 104; SUTTON, Chem. News, 27, pag. 122; BURNARD, Das. 17, pag. 99; Bull. soc. chim. 9, pag. 310; EMMERLING, Z. anal. Chem. 1887, pag. 244; ORDYNSKY, J. d. russ. chem. phys. Ges. 1885 (1) pag. 179; MALOT, Monit. scient. 11, pag. 25. 119) HASWELL, Z. anal. Chem. 1882, pag. 91; Rep. anal. Chem. 1, pag. 251; BROOKMANN, Z. anal. Chem. 1883, pag. 90; Rep. anal. Chem. 1, pag. 212. 120) KISZEL, Z. anal. Chem. 1869, pag. 164; RUBEL, Das. 1869, pag. 125; Zeitschr. Chem. 1870, pag. 90; KISZEL Zeitschr. Chem. 1870, pag. 89; Chem. News 20, pag. 168. 121) JOHNSON, Am. Chemist. 6, pag. 105. 122) WARINGTON, Chem. News 23, pag. 205; JOULIE, Das. 27, pag. 228, 309, 314; BRASSIER, Ann. chim. phys. 7, pag. 355; WARINGTON, Chem. Soc. J. 1, pag. 304; Chem. News 8, pag. 19; Z. anal. Chem. 1864, pag. 147; Ann. chim. phys. (4) 1, pag. 477; CHESTER, Am. Chemist. 6, pag. 281; Chem. News 33, pag. 255. 123) NESBITT, Chem. soc. J. 7, pag. 144. 124) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. 45, pag. 259; MAYER, Ann. Chem. 101, pag. 164; Journ. pr. Chem. 71, pag. 61. 125) MENE, Compt. rend. 76, pag. 1419; 77, pag. 430; WELLS, Chem. News 51, pag. 102; Chem. soc. J. 47, pag. 185; HUGHES, Chem. News 31, pag. 209; RUFFLE, Chem. News 51, pag. 63; Ber. 18, pag. 199. 126) STÄDELER, Ann. Chem. 109, pag. 306. 127) cf. HERZFELD und FEUERLEIN, Z. anal. Chem. 1881, pag. 191. 128) FRESENIUS, Quantitative Analyse II. pag. 691. 129) GLASER, Z. anal. Chem. 24, pag. 178. 130) STÜNKEL, WETZKE und WAGNER, Z. anal. Chem. 1882, pag. 363. 131) ISBERT und STUTZER, Z. anal. Chem. 26, pag. 583. 132) WAGNER, Z. anal. Chem. 19, pag. 444. 133) GILBERT, Correspondenzblatt d. Ver. anal. Chemiker 1 Nov. 1878;

wasserstoff und Phosphorsäure resp. Schwefel und Pentathionsäure. — Schwefelsäure oxydirt zu Phosphorsäure, ebenso Chlor, Brom (29) und Jod (28); desgleichen unterchlorige Säure, Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilber-, Silber- und Goldsalze.

Mit Phosphorpentachlorid entsteht Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff; mit Phosphoroxychlorid Phosphortrichlorid, Metaphosphorsäure und Chlorwasserstoff (30), und endlich mit Phosphortrichlorid bei 170° Phosphor, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff (30).

Da sonach die phosphorige Säure ein grosses Bestreben zeigt, sich zu oxydiren, wirkt sie stark reducirend; aus den Lösungen vieler Metallsalze wie Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer scheidet sie die Metalle ab.

Die phosphorige Säure ist zweibasisch; sie bildet neutrale und saure Salze, »Phosphite« der Form HMe_2PO_3 und H_2MePO_3.

Pyrophosphorige Säure, $H_4P_2O_5$ (31), ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Natriumsalz, $Na_2H_2P_2O_5$, erhält man, wenn man phosphorigsaures Natron, $NaH_2PO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, im Vacuum vom Krystallwasser befreit und dann auf 160° erhitzt. Die Lösung dieses Salzes in kaltem Wasser giebt mit Silbernitrat anfangs gar keine, allmählich eine schwarze Fällung; sie ist neutral gegen Methylorange und Phtaleïn. Beim Kochen der wässerigen Lösung geht das pyrophosphorige Natron wieder in phosphorigsaures Natron über.

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6 = O\langle{P(OH)_2 \atop PO(OH)_2}$ (32). Ueberlässt man Phosphorstangen, halb mit Wasser bedeckt, in einem geräumigen Ballon sich selbst, oder bringt man Pphosphorstangen in weite, unten spitz zulaufende Glasröhren, die man dann in einen Trichter legt, den man auf eine Flasche setzt und mit einer oben offenen Glocke bedeckt, so erhält man nach einiger Zeit eine dicke saure Flüssigkeit, die man früher als »phosphatische« oder »phosphorige« Säure bezeichnete, die jedoch von PELLETIER als eine besondere Säure des Phosphors erkannt wurde (33). THÉNARD und DULONG (35) beschäftigten sich mit ihrer Zusammensetzung und letzterer stellte die Formel P_2O_9 auf (36).

E. RICHTERS, DINGL. pol. J. 199, pag. 183 u. Z. anal. Chem. 10, pag. 469 134) WAGNER, Z. anal. Chem. 21, pag. 289. 135) ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 26. 136) ATTERBERG, Landw. Versuchsst. 26, pag. 423. 137) KÖNIG, Z. anal. Chem. 1871, pag. 305. 138) FINKENER, Ber. 1878, pag. 1638; Dingl. pol. J. 230, pag. 190. 139) HEHNER, Ann. Chem. 1872, pag. 23; Z. anal. Chem. 1882, pag. 568. 140) MEINECKE, Rep. anal. Chem. 5, pag. 153. 141) EGGERTZ, Journ. pr. Chem. 79, pag. 496. 142) LIPOWITZ, POGG. Ann. 99, pag. 135; Dingl. pol. J. 158, pag. 283; KORSCHELT, Daselbst 225, pag. 158; BUSSINGAULT, Ebenda 223, pag. 72; CALDWELL, Chem. News 48, pag. 61. 143) v. d. PFORDTEN, Ber. 1882, pag. 1929. 144) WEST-KNIGTS, Ann. Chem. 1880, pag. 195; Z. anal. Chem. 1882, pag. 572; HARVEY, Ann. Chem. 1880, pag. 197. 145) s. a. MORRELL, Am. Chem. J. 5, pag. 235. 146) CHANCEL, Compt. rend. 99, pag. 997; Journ. pr. Chem. 79, pag. 222; Chem. Centr. 1860, pag. 160; Rep. chim. 2, pag. 87. 147) ROSE, Handb. anal. Chem. 6. Aufl. 148) MUNROE, Ber. 1871, pag. 280; Ann. Chem. 159, pag. 276; Chem. News 24, pag. 18 u. 31; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 90. 149) C. CHANCEL, Compt. rend. 50, pag. 460. 150) MÊNE, Compt. rend. 76, pag. 1419 u. 77, pag. 430. 151) BIRNBAUM und CHOJNACKY, Z. anal. Chem. 9, pag. 203; Chem. News 22, pag. 227. 152) DRANSARD, Ann. Chem. 1870, pag. 401. 153) LINOSSIER, Bull. soc. chim. 50, pag. 353 u. 46. 154) FRESENIUS, NEUBAUER u. LUCK, Chem. Centr. 1871, pag. 474; Z. anal. Chem. 1871, pag. 133. 155) KRAUT, Arch. Pharm. 116, pag. 37. 156) KOBELL, Journ. pr. Chem. 36, pag. 301. 157) ARNOT, Chem. News 11, pag. 49; Chem. Centr. 1865, pag. 718. 158) WACKENRODER, Arch. Pharm. 57, pag. 17; Pharm. Centr. 1849, pag. 237; WACKENRODER und LUDWIG,

SALZER ermittelte die Formel $H_4P_2O_6$ und nannte die Säure Unterphosphorsäure (37, 38, 39). Zur Gewinnung derselben behandelt man die »phosphatische« Säure mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat oder mit Baryumcarbonat (39).

Als Silbersalz entsteht die Metaphosphorsäure bei der Oxydation von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure (40); sowie aus phosphoriger Säure und Silbernitrat (51). Auch durch Einwirkung von Kupfernitratlösung auf Phosphor entsteht Unterphosphorsäure (42).

Darstellung (36). Phosphorstangen werden in Fläschchen von 5 Centim. Durchmesser und 10 Centim. Höhe gethan und in dieselbe so viel Natriumacetatlösung gegossen, dass der Phosphor 1 Centim. herausragt. Diese Fläschchen hängt man zu 5—8 in irdene Töpfe und bedeckt diese mit einer nicht ganz aufliegenden Glasplatte. Man erhält saures Natriumsubphosphat, $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, das man durch Bleiacetat in Bleisalz überführt, welches man dann, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man kann das Filtrat anfangs bei Siedhitze abdampfen, später darf eine Temperatur von 30° nicht überschritten werden. Es restirt ein Syrup, der nach langem Stehen zu würfelförmigen Krystallen, $P_2H_4O_6 + H_2O$ $(+ 2H_2O)$ wird.

Das Hydrat der Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6 + 2H_2O$, giebt über Schwefelsäure im Vacuum das Wasser ab und es restirt die Säure $H_4P_2O_6$ in bei 55° schmelzenden Krystallen (39).

In wässriger Lösung ist die Unterphosphorsäure auch in der Hitze beständig; kocht man sie jedoch im concentrirten Zustande oder bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt sie in phosphorige und in Phosphorsäure.

Die Lösungswärme der Unterphosphorsäure ist 3·85 Cal., die des Hydrats $P_2H_4O_6 + 2H_2O$ bei 11° 1·1 Cal. und seine Erstarrungswärme 4·4 Cal. (39).

Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Zink und Schwefelsäure reduciren die Unterphosphorsäure nicht.

Ihre Lösung wird durch molybdänsaures Ammonium nicht gefällt; ist aber gleichzeitig Salpetersäure zugegen, so ruft die dadurch gebildete Phosphorsäure in der Wärme den gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium hervor.

Silbernitrat erzeugt auch bei Gegenwart von Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der lichtbeständig ist und sich in Ammoniak und viel Salpetersäure auflöst.

Arch. Pharm. 56, pag. 265 u. 283. 159) WARINGTON, Chem. News 10, pag. 1 u. 12, pag. 209. 160) A. REYNOSO, Compt. rend. 33, pag. 385; Ann. chim. phys. 34, pag. 320, Journ. pr. Chem. 54, pag. 261; C. A. JOY, Ann. Chem. 82, pag. 366; REISIG, Ann. Chem. 98, pag. 339; WILLIAMS, Chem. Soc. J. 8, pag. 383; Chem. News 21, pag. 170; GIRARD, Compt. rend. 54, pag. 468; Bull. soc. chim. 1862, pag. 20; Journ. pr. Chem. 85, pag. 27; Z. anal. Chem. 1862, pag. 366; BENNETT, Gazz. chim. ital. 1853, pag. 17. 161) LECONTE, Compt. rend. 29, pag. 55; Journ. pr. Chem. 49, pag. 380; KNOP u. ARENDT, Chem. Centr. 1856, pag. 737, 769, 803 u. 1857, pag. 177; KITSCHIN, Chem. News 27, pag. 199; RISSEL, Z. anal. Chem. 1869, pag. 164. 162) Z. anal. Chem. 21, pag. 288. 163) s. a. EMMERLING, Landwirthsch. Versuchsst. 1886, pag. 429. 164) ALBERT u. SIEGFRIED, Z. anal. Chem. 1879, pag. 220. 165) PETERMANN, Z. anal. Chem. 1880, pag. 141 u. 374; Landw. Versuchsst. 24, pag. 310; Ber. 1880, pag. 1267. 166) cf. GRANDEAU, Handb. f. agrikulturchemische Analysen, pag. 71; BRUNNER, Z. anal. Chem. 19, pag. 141. 167) Z. anal. Chem. 21, pag. 291. 168) GRUPE und TOLLENS, Ber. 14, pag. 754. 169) LLOYD, Chem. soc. J. 41, pag. 306; Chem. News 45, pag. 84; Chem. Centr. 1882, pag. 410. 170) SUTTON, Z. anal. Chem. 1870, pag. 525; RICHARDSON, Am. Chem. J. 4, pag. 183; FRESENIUS, Z. anal. Chem. 1881, pag. 151. 171) MOHR, Titrirmethode 6. Aufl. 1886, pag. 561. 172) P. WAGNER, Z. anal. Chem. 1886, pag. 272. 173) s. ARTH, Bull. soc. chim. (3) 2, pag. 324. 174) MILHARD, Pharm. J. Trans. 1889, pag. 585. 175) SCHIFF, Ann. Chem. 101, pag. 299 u. 103, pag. 168. 176) GLADSTONE, Chem. Soc. J. 2, pag. 121; 3, pag. 135 u. 353. Ann. Chem. 76, pag. 74 u. 77, pag. 314; GLADSTONE u. HOLMES, Chem. Soc. J. (2) 2, pag. 225;

Kaliumpermanganat wird von der mit Schwefelsäure versetzten Unterphosphorsäurelösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme entfärbt, indem Phosphorsäure gebildet wird.

Andere Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, Chlor, Goldchlorid etc. sind ohne Einwirkung.

Die Salze der Unterphosphorsäure, »Hypo- oder Subphosphate«, zeigen dieselben Reactionen wie die Säure und geben bei höherer Temperatur Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff, Phosphat oder Phosphormetall. Das neutrale Natriumsalz giebt mit Magnesiumsulfat sogleich einen weissen Niederschlag, der in Chlorammonium leicht auflöslich ist.

Die Unterphosphorsäure ist vierbasisch; sie bildet daher 4 Reihen von Salzen der Formen $Me_4P_2O_6$, $Me_3HP_2O_6$, $Me_2H_2P_2O_6$, $MeH_3P_2O_6$.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, wasserfreie Phosphorsäure, P_2O_5, entsteht beim Verbrennen von Phosphor in Luft oder Sauerstoff. Seine Bildungswärme ist $P + \frac{1}{2}O_5 = \frac{1}{2}P_2O_5 + 181900$ Cal. (18).

Phosphorpentoxyd entsteht ferner, wenn Phosphor im Dampf sauerstoffabgebender Substanzen, wie Schwefeltrioxyd, Chlordioxyd, Chlortetroxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd erhitzt wird; desgleichen beim Verbrennen von Phosphortrioxyd und bei der Destillation von Pyrophosphorsäurechlorid.

Darstellung. Um kleinere Mengen Phosphorpentachlorid darzustellen, kann man einen grossen Glaskolben verwenden, der auf zwei gegenüberliegenden Seiten je einen Tubus hat. Durch den Kolbenhals geht eine Porcellanröhre, an welche mit Platindrähten ein Schälchen hängt. Die eine Tubulatur ist mit einem weiten Chlorcalciumrohre, die andere mit einer trockenen Flasche und diese mit einem Aspirator verbunden. Man wirft durch die Porcellanröhre ein gut abgetrocknetes Stück Phosphor in das Schälchen, entzündet es durch einen heissen Glasstab und saugt einen raschen Luftstrom durch den Kolben, nachdem man die Röhre durch einen Kork verschlossen hat. Das Phosphorpentoxyd lagert sich als weisse, flockige Masse theils in Kolben theils in der damit verbundenen Flasche ab.



(Ch. 256.)

Zur Darstellung grösserer Mengen Phosphorpentoxyds dient folgender Apparat (Fig. 56) (43). In ein Holzgestell ist ein 0·36 Meter hoher und 0·31 Meter weiter unten offener Cylinder aus Weissblech

---

4, pag. 1 u. 290; 6, pag. 64 u. 261; 7, pag. 15; Journ. pr. Chem. 106, pag. 442; s. a. PAULI, Ann. Chem. 101, pag. 41. 177) ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 308; 28, pag. 529. 178) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. Chem. 11, pag. 139; Ann. chim. phys (3) 18, pag. 188; 20, pag. 255. 179) PAULI, Ann. Chem. 101, pag. 41. 180) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 188; 20, pag. 255. 181) GLADSTONE u. HOLMES, Chem. soc. J. (2) 2, pag. 225; 4, pag. 1 u. 290; 6, pag. 64 u. 261; 7, pag. 15; Journ. pr. Chem. 106, pag. 442. 182) WICHELHAUS, Ber. 1870, pag. 163. 183) SALZMANN, Ber. 1874, pag. 494.

gehängt. Durch seinen Deckel geht ein etwa 0·025 Meter weiter, innen geknickter Schornstein. An einer Seite trägt der Cylinder unten einen Tubus, durch den ein kupferner Verbrennungslöffel in den Cylinder geht. Das unten offene Ende des Cylinders mündet in einen weiten Blechtrichter, und dieser in das Gefäss für das entstehende Produkt. Der zur Verbrennung erforderliche Luftzug wird durch einen auf den Schornstein gesetzten Kork und durch Vergrösserung oder Verkleinerung der Spalte zwischen Cylinder und Trichter regulirt. Anfangs, bevor der Cylinder warm geworden, entweicht etwas Dampf, später bleibt alles Phosphorpentoxyd im Apparat. — Ausbeute 67·7 % der theoretischen.

Das Phosphorpentoxyd stellt eine weisse, geruchlose, amorphe Masse dar, welche äusserst hygroskopisch ist. Sie schmilzt unter der Glühhitze und sublimirt (44) in einem erhitzten Reagensrohre (45). Nach HAUTEFEUILLE und PERREY (46) entsteht bei der Verbrennung des Phosphors krystallisirtes und amorphes pulvriges Anhydrid gleichzeitig, aus welchem Gemenge man das krystallisirte, durch Destillation rein erhält. Es bildet so klinorhombische, stark lichtbrechende Kryställchen, die sich in einem Gasstrome bei 250° schnell verflüchtigen, bei höherer Temperatur polymerisiren und in eine weniger flüchtige Modification übergehen. Sie lösen sich in Wasser augenblicklich klar auf unter 44·58 Cal. Wärmeentwicklung. Erhitzt man die Krystalle im Schwefelbaddampf, so gehen sie in die pulverige Modification über, die mit Wasser sich langsam lösende Gallertklümpchen bildet.

Erhitzt man das Gemenge der beiden Modificationen bis nahe zur Rothglut, so entsteht ein glasiges Pentoxyd, das sich in Wasser nur sehr langsam auflöst. Es sublimirt in der Rothglut und geht dabei in die krystallisirte Modification über.

Das Phosphorpentoxyd löst sich in Wasser unter Bildung von Metaphosphorsäure.

Es wird durch Kohle in der Glühhitze reducirt; bildet mit Kalium, Natrium, Zink, Eisen etc. Phosphormetalle, Metalloxyde und Metallphosphate; mit Ammoniak Amidophosphorsäure und Diamidopyrophosphorsäure; mit Chlornatrium und mit Phosphorpentachlorid Phosphoroxychlorid.

Das Phosphorpentoxyd wird häufig verwendet als wasserentziehendes Mittel, sowie zum Trocknen von Gasen (47). Auf die Zunge gebracht, erzeugt es Brandblasen.

Wird das Phosphorpentoxyd beim Stehen im Sonnenlichte gelb, so ist es verunreinigt durch Phosphor; es war dann bei der Darstellung der Luftstrom zu schwach.

Zu beachten ist, dass das Phosphorpentoxyd oft arsenhaltig ist, wenn nämlich der zu seiner Darstellung benutzte Phosphor Arsen enthielt, was sehr häufig der Fall ist.

Phosphorsäuren. Von dem Phosphorpentoxyd sind drei Hydrate bekannt: 1. Die gewöhnliche, dreibasische Ortho-Phosphorsäure, H_3PO_4; 2. die vierbasische Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_3$, und 3. die einbasische Metaphosphorsäure, HPO_3; von dieser letzteren existiren noch einige polymere Modificationen, $(HPO_3)_n$.

Diese drei Phosphorsäuren sind dadurch historisch interessant, dass bei ihnen zuerst die Theorie der mehrbasischen Säuren klar entwickelt und die Existenz mehrerer Hydrate eines Anhydrids festgestellt wurde.

Im Jahre 1830 berichtete ENGELHARDT, dass Phosphorsäure, die frisch durch Auflösen von durch Verbrennen von Phosphor erhaltenem Pentoxyd dargestellt war, ebenso wie Salpeter- und concentrirte Schwefelsäure die Fähigkeit besitze,

Eiweiss zu coaguliren, eine Eigenschaft, die die Lösung nach einigen Tagen einbüsse und die durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure überhaupt nicht zeige.

Einige Zeit darauf beobachtete CLARKE, dass krystallisirtes phosphorsaures Natron durch hinreichend starkes Erhitzen, Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen ein Salz lieferte, dass von den ursprünglichen verschiedene Eigenschaften aufwies. Der Unterschied zeigte sich namentlich darin, dass das ursprüngliche Salz mit Silbernitratlösung einen gelben, das neue mit demselben Reagenz einen weissen Niederschlag gab. Man nannte das neue Salz, weil es durch Erhitzen entstanden war, pyrophosphorsaures Natron und betrachtete die ihm zu Grunde liegende Säure als isomer mit der Phosphorsäure.

Im Jahre 1833 zeigte dann GRAHAM, dass die beiden Säuren keineswegs isomer sind, dass sich vielmehr die Pyrophosphorsäure von der Phosphorsäure durch einen Mindergehalt an Wasser unterscheidet und dass die Verschiedenheit der beiden Säuren auch in ihren verschiedenen Sättigungsvermögen Basen gegenüber zum Ausdruck kommt. Er fand ferner, dass beim Erhitzen von saurem phosphorsaurem Natron ein neues Salz, das metaphosphorsaure Natron, entsteht und dass die daraus dargestellte Silberverbindung wiederum ein anderes Verhältniss in der Zusammensetzung aufweist wie die der beiden anderen Phosphorsäuren.

GRAHAM weist schliesslich noch nach, dass die Meta- und Pyrophosphorsäure ebenso wie die meisten ihrer Salze durch Kochen mit Wasser oder noch besser durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in gewöhnliche Phosphorsäure resp. ein Salz derselben übergehen.

I. Orthophosphorsäure, gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure, früher auch a-Phosphorsäure genannt, $H_3PO_4 = OP(OH)_3$, findet sich ausserordentlich verbreitet in der Natur und zwar vorwiegend in Verbindung mit Kalk, Magnesium, Eisen und Mangan; dann aber auch mit Thonerde, Kupfer, Blei, Uran, Lithium, Cer, Yttrium. Phosphate des Natriums, Kaliums, Ammoniums, des Calciums, Magnesiums und Eisens finden sich im Thier- und Pflanzenkörper und bilden wichtige Bestandtheile der zugeführten Nahrung (1, 48, 49, 50).

Die Orthophosphorsäure bildet sich durch Oxydation des Phosphors an der Luft (51), mittelst Salpetersäure, chlorsauren und überchlorsauren, bromsauren, jodsauren, salpetersauren Salzen, Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure, chloriger und unterchloriger Säure, Nickeloxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd; beim Erhitzen mit vielen Metalloxyden und den Alkalicarbonaten; sie entsteht ferner durch Oxydation von phosphoriger und unterphosphoriger Säure mittelst Chlor, Brom oder Jod, unterchloriger Säure, Salpetersäure, Silber-, Quecksilber-, Goldoxyd.

Pyro- und Metaphosphorsäure gehen leicht in Orthophosphorsäure (cf. oben) über; die Salze der ersteren auch beim Glühen im Wasserstoffstrome.

Darstellung. Die Darstellung der Phosphorsäure geschieht fast stets durch Oxydation von Phosphor mittelst Salpetersäure. Man übergiesst den Phosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte, deren Hals lose in eine geräumige Vorlage weit hineinreicht, mit 10—12 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 und erwärmt bis lebhafte, nicht aber stürmische Reaction eintritt. Bei gehöriger Regulirung der Temperatur füllen sich Retorte und Vorlage mit salpetrigen Dämpfen, doch wird die letztere nicht erheblich warm.

Ist etwa die Hälfte der Salpetersäure in die Vorlage übergegangen, so giesst man das Uebergangene in die Retorte zurück und setzt die Digestion fort, um die letzten Antheile des Phosphors zu oxydiren und um die phosphorige Säure, die immer neben der Phosphorsäure

entsteht, in Phosphorsäure zu verwandeln. Wenn der Phosphor in der Retorte ganz oder nahezu ganz verschwunden ist, so steigert man die Temperatur zum Sieden des Inhalts der Retorte und destillirt in die gut gekühlte Vorlage etwa 1—7 Thle. Flüssigkeit ab.

Das Destillat ist eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1·1—1·14, die durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure wieder auf das spec. Gew. 1·2 gebracht und zu einer neuen Darstellung von Phosphorsäure geeignet gemacht wird.

Gegen Ende der Destillation beginnt noch einmal eine lebhaftere Reaction, die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die phosphorige Säure bei höherer Temperatur hervorgerufen wird.

Nun giesst man die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit in eine Porcellanschale und entfernt durch Eindampfen sorgfältig alle Salpetersäure. Während des Eindampfens tritt, namentlich wenn sie gegen das Ende der Destillation in der Retorte nicht eintrat, nochmals stürmische Gasentwicklung ein. Unterbleibt sie, so muss man noch etwas Salpetersäure zufügen. Man steigert schliesslich die Temperatur auf 188°. Es kann leicht vorkommen, dass durch zu starkes Erhitzen Pyro- oder Metaphosphorsäure entsteht; in dem Falle muss das Produkt mit Wasser gekocht werden.

Um die Salpetersäure leichter zu entfernen, ist auch empfohlen, Alkohol hinzuzufügen und sie so als Salpeteräther zu verjagen (52, 53).

War der Phosphor arsenhaltig, so scheidet sich in der Retorte oder beim Eindampfen in der Schale mitunter das Arsen als schwarzes Pulver ab durch die Einwirkung der phosphorigen auf die Arsensäure. Um die Phosphorsäure von Arsensäure zu befreien, behandelt man sie am geeignetsten in concentrirter Lösung mit Schwefelwasserstoff (54, 58, 59).

Sehr erleichtert wird die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wenn man derselben etwas Jod hinzufügt; die Reaction geht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Beim Verjagen der Salpetersäure verflüchtigt sich auch das Jod (55, 56). Auch Brom wird als Zusatz empfohlen (57).

Auch durch langsame Oxydation von Phosphor an der Luft wird Phosphorsäure dargestellt (58, 59).

Pettenkofer (60) empfiehlt, statt Phosphor mit Salpetersäure zu oxydiren, den bei der Bereitung von Jodwasserstoff aus Phosphor, Jod und Wasser bleibenden, phosphorige und Phosphorsäure enthaltenden Rückstand mit Salpetersäure zu oxydiren. So dargestellte Säure ist auch bei Arsengehalt des Phosphors rein.

Bei der Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure muss man auf verschiedene Umstände genau Acht geben. Die Salpetersäure muss zunächst frei sein von Schwefelsäure, die eine Verunreinigung der Phosphorsäure bedingen würde; dagegen ist ein Gehalt derselben an Chlor höchstens förderlich. Dann muss die Säure genau die angegebene Concentration (1·2 oder 1·197 spec. Gew.) haben, stärkere Säure bewirkt eine äusserst heftige Reaction. bei der der Phosphor durch die Gasblasen an die Oberfläche der Säure gehoben wird, sich entzündet und heftige Explosionen, die zur Zertrümmerung mindestens der Retorte und Umherschleudern des brennenden Phosphors führt, veranlasst. Eine verdünntere Säure, schon die vom spec. Gew. 1·18, verlangsamt die Oxydation ausserordentlich.

Vor dem Behandeln der concentrirten Phosphorsäure mit Schwefelkohlenstoff muss jede Spur von Salpetersäure verjagt sein, sonst kann Schwefelsäure entstehen, die nachher als bleibende Verunreinigung der Phosphorsäure anhaftet.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung der Phosphorsäure beschreibt Joly (61):

Er zersetzt Monoammoniumphosphat durch concentrirte Salzsäure, entfernt den ausgeschiedenen Salmiak durch Filtriren und verjagt durch Erhitzen und Zusatz von etwas Salpetersäure die Salzsäure, den Salmiak und schliesslich die Salpetersäure.

Schrötter ersetzt den gewöhnlichen durch rothen Phosphor und verwendet dann gewöhnlich starke Salpetersäure. Die Oxydation geht dabei ruhig und viel rascher von statten, weil der amorphe Phosphor der Säure viel mehr Angriffspunkte bietet als der geschmolzene weisse.

Auch die natürlichen Quellen, die Knochen und die mineralischen Phosphate werden zur Bereitung von Phosphorsäure verwendet, doch ist die Darstellung einer reinen Säure aus der-

selben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; für technische Zwecke ist eine so bereitete ungereinigte Säure dagegen wohl geeignet.

Zur Darstellung von Phosphorsäure aus Knochenasche wird diese durch Säuren zersetzt und zwar werden zu diesem Zwecke Schwefelsäure (62), Salzsäure (63), Salpetersäure (64) und Oxalsäure (65) verwendet. Betreffs der Reinigungsmethoden muss auf die Litteratur (1, 66) verwiesen werden (67).

Zur Gewinnung roher Phosphorsäure für Düngerfabrikation aus phosphorhaltigen Metallschlacken sind Verfahren ausgearbeitet worden von Bocoeur, Thomas und Trogham (68) und Schiwa (69) etc.

Für Zwecke der Zuckerfabrikation setzt A. Rose (70) zur Entfernung des Gypses aus der Phosphorsäure Baryumphosphat und zuletzt eine Lösung von Baryumoxalat in Phosphorsäure zu.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Phosphorsäure liefert nach hinreichendem Verdampfen — wobei die Temperatur 150° nicht übersteigen darf — einen dicken Syrup, der bei 15° das spec. Gew. 1·88 (71) besitzt. Dasselbe erstarrt bisweilen ganz allmählich zu grossen farblosen Krystallen (72); durch einen hineingeworfenen Krystall wird der Syrup augenblicklich zum Erstarren gebracht. Die Krystalle bilden vier- oder sechsseitige zugespitzte Säulen des rhombischen Systems und schmelzen nach Thomsen bei 38·6° nach Berthelot (74) bei 41·75°. Bei 38° ist die geschmolzene Masse noch flüssig, und im Momente des Erstarrens steigt das Thermometer wieder auf 40·5°. Spuren Wasser drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab.

Die Bildungswärme der krystallisirten o-Phosphorsäure aus ihren Elementen beträgt 302·560 Cal., die der geschmolzenen 300040 Cal., die Lösungswärme beträgt bei der krystallisirten Säure 2690, bei der geschmolzenen 5210, die latente Schmelzwärme 2520 Cal. (73).

Die Brechungsindices einer Lösung der Phosphorsäure vom spec. Gew. 1·180 bei 7·5° sind 1·3584 (A), 1·3630 (D), 1·3746 (H) (75).

Die o-Phosphorsäure giebt mit Silbernitrat und wenig Ammoniak einen gelben Niederschlag, mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser eine weisse Fällung; dagegen fällt sie Chlorbaryum- und Chlorstrontium-, sowie Eiweisslösung nicht.

Mit Magnesiummixtur (1 Thl. $MgSO_4$, 1 Thl. NH_4Cl, 8 Thle. H_2O und 4 Thle. Ammoniakflüssigkeit) bildet Phosphorsäure einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, $PMg(NH_4)O_4$.

Molybdänsaures Ammonium erzeugt in saurer (HNO_3)-Lösung einen gelben Niederschlag; essigsaures Blei eine weisse Fällung.

Das specifische Gewicht von Phosphorsäurelösungen verschiedener Concentration ist nach Schiff (71):

Procent H_3PO_4	Spec. Gew. bei 15°
54	1·3840
36	1·2338
24	1·1463
18	1·1065
12	1·0688
6	1·0333

Eine andere Tabelle über den Gehalt an Phosphorsäure-Anhydrid hat Watts (76), eine noch ausführlichere Hager in seinem »Commentar zur Pharmacopoea germanica« gegeben:

Tabelle nach Hager. Temperatur = 17·5°.

Spec. Gew.	Proc. P_2O_5	Proc. H_3PO_4	Spec. Gew.	Proc. P_2O_5	Proc. H_3PO_4	Spec. Gew.	Proc. P_2O_5	Proc. H_3PO_4	Spec. Gew.	Proc. P_2O_5	Proc. H_3PO_4
1·809	68	93·67	1·543	51·5	70·94	1·325	35	48·21	1·155	18·5	25·48
1·800	67·5	92·99	1·536	51	70·26	1·319	34·5	47·52	1·150	18	24·80
1·792	67	92·30	1·528	50·5	69·57	1·314	34	46·81	1·145	17·5	24·11
1·783	66·5	91·61	1·521	50	68·88	1·308	33·5	46·15	1·140	17	23·42
1·775	66	90·92	1·513	49·5	68·19	1·303	33	45·46	1·135	16·5	22·73
1·766	65·5	90·23	1·505	49	67·50	1·298	32·5	44·77	1·130	16	22·04
1·758	65	89·54	1·498	48·5	66·81	1·292	32	44·08	1·126	15·5	21·35
1·750	64·5	88·85	1·491	48	66·12	1·287	31·5	43·39	1·122	15	20·66
1·741	64	88·16	1·484	47·5	65·43	1·281	31	42·70	1·118	14·5	19·97
1·733	63·5	87·48	1·476	47	64·75	1·276	30·5	42·01	1·113	14	19·28
1·725	63	86·79	1·469	46·5	64·06	1·271	30	41·33	1·109	13·5	18·60
1·717	62·5	86·10	1·462	46	63·37	1·265	29·5	40·64	1·104	13	17·91
1·709	62	85·41	1·455	45·5	62·68	1·260	29	39·95	1·100	12·5	17·22
1·701	61·5	84·72	1·448	45	61·99	1·255	28·5	39·26	1·096	12	16·53
1·693	61	84·03	1·441	44·5	61·30	1·249	28	38·57	1·091	11·5	15·84
1·685	60·5	83·34	1·435	44	60·61	1·244	27·5	37·88	1·087	11	15·15
1·677	60	82·65	1·428	43·5	59·92	1·239	27	37·19	1·083	10·5	14·46
1·669	59·5	81·97	1·422	43	59·23	1·233	26·5	36·50	1·079	10	13·77
1·661	59	81·28	1·415	42·5	58·55	1·228	26	35·82	1·074	9·5	13·09
1·653	58·5	80·59	1·409	42	57·86	1·223	25·5	35·13	1·070	9	12·40
1·645	58	79·90	1·402	41·5	57·17	1·218	25	34·44	1·066	8·5	11·71
1·637	57·5	79·21	1·396	41	56·48	1·213	24·5	33·75	1·062	8	11·02
1·629	57	78·52	1·389	40·5	55·79	1·208	24	33·06	1·058	7·5	10·33
1·621	56·5	77·83	1·383	40	55·10	1·203	23·5	32·37	1·053	7	9·64
1·613	56	77·14	1·377	39·5	54·41	1·198	23	31·68	1·049	6·5	8·95
1·605	55·5	76·45	1·371	39	53·72	1·193	22·5	30·99	1·045	6	8·26
1·597	55	75·77	1·365	38·5	53·04	1·188	22	30·31	1·041	5·5	7·57
1·589	54·5	75·08	1·359	38	52·35	1·183	21·5	29·62	1·037	5	6·89
1·581	54	74·39	1·354	37·5	51·66	1·178	21	28·93	1·033	4·5	6·20
1·574	53·5	73·70	1·348	37	50·97	1·174	20·5	28·24	1·029	4	5·51
1·566	53	73·01	1·342	36·5	50·28	1·169	20	27·55	1·025	3·5	4·82
1·559	52·5	72·32	1·336	36	49·59	1·164	19·5	26·86	1·021	3	4·13
1·551	52	71·63	1·330	35·5	48·90	1·159	19	26·17	1·017	2·5	3·44

Bei Aenderung der Temperatur um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das specifische Gewicht einer Phosphorsäure mit

Procent P_2O_5		
56 bis 68	ungefähr um	0·001
46 „ 55	„ „	0·00082
36 „ 45	„ „	0·00068
26 „ 35	„ „	0·00052
15 „ 25	„ „	0·00040
10 „ 14	„ „	0·00035.

Nach Luckow (77) wird die Phosphorsäure durch den electrischen Strom nicht zerlegt; Bartoli und Papasogli erhielten (78) bei Anwendung von Kohlepolen bei der Electrolyse der Phosphorsäure einen phosphorhaltigen Körper, den sie Phosphormellogen nennen.

Die Phosphorsäure verhindert schon bei weniger als 0·5% die Fäulniss (79).

Die Phosphorsäure ist dreibasisch; bildet daher drei Reihen von Salzen der Form Me_3PO_4; Me_2HPO_4 und MeH_2PO_4. Die beiden letzen Arten von Phosphaten gehen in der Glühhitze unter Wasserabgabe in Pyro- resp. Metaphosphate über. Sonst sind alle phosphorsauren Salze, sofern sie nicht eine flüchtige Base enthalten, feuerbeständig und schmelzen meist zu glasigen Massen. Ein Gemisch von Phosphorsäure und Borsäure ist als Ersatz des Borax bei Löthrohrversuchen empfohlen worden (80).

Kohle reducirt die Alkaliphosphate in der Glühhitze nur bei Gegenwart von Kieselsäure; die übrigen Phosphate werden unter Phosphorabscheidung reducirt; Aluminiumphosphat jedoch nur bei Anwesenheit von Kalk (81). Eisen- und Nickelphosphat halten auch in der Weissgluth Phosphor zurück.

Mit Kalium bilden die Phosphate beim Erhitzen Phosphorkalium, das durch Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerlegt wird. Ebenso verhält sich Natrium und Magnesium zu Phosphaten (82).

Von den Alkalimetallphosphaten sind am beständigsten die einfach sauren; die neutralen oder normalen zerfallen sehr leicht in einfach saures Salz und Alkali, weshalb ihre Lösung stark alkalisch reagirt. Bei den Schwermetallen dagegen sind die neutralen Salze am beständigsten.

Von den normalen und einfach sauren Salzen der Phosphorsäure sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich; dagegen sind die zweifach sauren oder primären Salze sämmtlich löslich. Daher werden die unlöslichen normalen und einfach sauren oder secundären Salze von stärkeren Säuren unter Ueberführung in primäre Phosphate gelöst; manche, wie das neutrale phosphorsaure Calcium, werden schon von verdünnter Essigsäure gelöst.

Alle Phosphate werden durch Schwefelsäure zersetzt. Ein mit Schwefelsäure benetztes Phosphat färbt die nicht leuchtende Bunsenflamme grün.

Schwefeldioxyd führt die normalen Phosphate unter erhöhtem Druck in saure Phosphate über (83).

Bei der Neutralisation mit Natronlauge werden bei Einwirkung des ersten Moleküls Natronlauge auf 1 Mol. Phosphorsäure 14800 Cal., bei Einwirkung des zweiten 12300 Cal. und bei Einwirkung des dritten 6900 Cal. frei (84, 85).

Die Phosphorsäure ist für Thier und Pflanze von hervorragendster Bedeutung. Im Boden ist der grösste Theil der Phosphorsäure in Form unlöslicher Phosphate enthalten; diese werden jedoch durch mancherlei Ursachen (86) »aufgeschlossen«, d. h. in lösliche Verbindungen übergeführt, die dann von der Pflanze aufgenommen werden.

Eine Phosphorsäure vom spec. Gew. 1·12 ist officinell.

II. Pyrophosphorsäure, Paraphosphorsäure, Diphosphorsäure, $H_4P_2O_7 = P_2O_3(OH)_4$, entsteht, wenn die syrupöse Orthophosphorsäure in einer Platinschale bis auf 213° so lange erhitzt wird, bis eine mit Ammoniak neutralisirte Probe in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen rein weissen Niederschlag erzeugt (81). — Durch jahrelanges Stehen von glasiger Metaphosphorsäure an feuchter Luft kann sie in Krystallen erhalten werden (87).

Eine sehr reine Lösung der Pyrophosphorsäure resultirt durch Zerlegen von pyrophosphorsaurem Blei mittelst Schwefelwasserstoff. Diese Lösung bleibt auch bei $\frac{1}{2}$ jährigem Aufbewahren unverändert; beim Erhitzen bildet sich aber sofort Orthophosphorsäure.

Pyrophosphorsäure entsteht durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf

Orthophosphorsäure und durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orthophosphorsäure.

Mit Phosphorpentachlorid setzt sie sich, je nach der Menge des Chlorids, nach folgenden Gleichungen um:

$$H_4P_2O_7 + 5PCl_5 = 7POCl_3 + 4HCl.$$
$$H_4P_2O_7 + PCl_5 = 2PO_3H + POCl_3 + 2HCl.$$

Phosphoroxychlorid wirkt beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr langsam ein unter Bildung von Metaphosphorsäure und Chlorwasserstoff.

Phosphortrichlorid erzeugt beim Erhitzen mit Phosphorsäure: Chlorwasserstoff, Metaphosphorsäure und phosphorige Säure.

Charakteristisch für Pyrophosphorsäure ist, dass ihre Lösung, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag giebt; dass sie durch Magnesiamixtur nicht gefällt wird; und ebensowenig mit Ammoniummolybdat einen Niederschlag erzeugt, dass sie Eiweisslösung nicht fällt, Eiweiss nicht coagulirt und dass sie, nach dem Neutralisiren mit Alkali, mit Luteokobaltchlorid sogleich event. beim Schütteln einen röthlichgelben, krystallinischen Niederschlag bildet (Ortho- und Metaphosphorsäure geben erst in einigen Stunden Niederschläge) (88).

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, doch sind nur zwei Reihen von Salzen bekannt der Form $Me_4P_2O_7$ und $Me_2H_2P_2O_7$. Die Pyrophosphate entstehen aus Pyrophosphorsäure und dem betr. Metalloxyd oder Hydroxyd; ferner beim Glühen von 1 Mol. Ortho- oder Metaphosphorsäure mit 2 Mol. einer einsäurigen oder 1 Mol. einer zweisäurigen Basis; durch Erhitzen von Dinatriumorthophosphat auf 240°; Disilberorthophosphat auf 170° (89), normalem Silberphosphat mit Phosphorsäure und Fällen mit Aether (90).

Mit Ausnahme der Alkalimetallsalze sind alle neutralen Salze in Wasser unlöslich, doch lösen sie sich in pyrophosphorsaurer Natriumlösung unter Bildung von Doppelsalzen (89, 91, 92). Die Salzlösungen fällen Silbernitrat und Baryumchlorid weiss.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 280° werden die Pyrophosphate in $\frac{2}{3}$ gesättigte Orthophosphate umgewandelt.

Die Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bleibt beim Kochen unverändert; beim Erhitzen mit einer starken Säure gehen die Lösungen der Pyrophosphorsäuresalze schnell in die der Orthophosphorsäure über (93). Ebenso werden Pyrophosphate durch Schmelzen mit Alkalicarbonat leicht in Orthophosphate übergeführt.

Beim Kochen mit Schwefel bildet Pyrophosphatlösung Thiosulfat und Orthophosphorsäure (94).

III. Metaphosphorsäure, HPO_3: Wird durch Verbrennen von Phosphor erhaltenes Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser gelöst, so resultirt eine wässrige Säure, die zum Unterschiede von Ortho- und Pyrophosphorsäure Eiweisslösung fällt, und mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen Niederschlag erzeugt; die Lösung enthält Metaphosphorsäure.

Auch beim Erhitzen von syrupdicker Orthophosphorsäure entsteht Metaphosphorsäure; als Zwischenprodukt entsteht Pyrophosphorsäure:

$$\text{I.}\quad 2PH_3O_4 - H_2O = P_2H_4O_7,$$
$$\text{II.}\quad P_2H_4O_7 - H_2O = 2PHO_3.$$

Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen, zerfliesslichen Glase *(acidum phosphoricum glaciale)*.

Auch durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf phosphorige Säure, sowie durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf Ortho- oder Pyrophosphorsäure bildet sich Metaphosphorsäure.

Mit Phosphorpentachlorid bildet sich Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid; dagegen wird sie von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid selbst bei Siedhitze nicht angegriffen.

Beim Kochen ihrer Lösung wird die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt; die Umwandlung wird durch starke Säuren beschleunigt, dagegen durch schwache Säuren, z. B. Essigsäure verzögert; ebenso wird die Umwandlung aufgehalten, wenn die Metaphosphorsäure durch starke Basen neutralisirt wird (95, 96).

Die Metaphosphorsäure $PO_2(OH)$ ist einbasisch und bildet daher nur eine Reihe von Salzen, von denen nur die Alkalisalze bekannt sind, die unlöslich in Wasser sind und keine Doppelsalze bilden.

Ausser dieser Metaphosphorsäure HPO_3 sind noch einige gleich zusammengesetzte Phosphorsäuren bekannt, welche als solche oder in ihren Salzen sich von jener durch verschiedene Reactionen wesentlich unterscheiden. Es sind dies die sogen. »condensirten Phosphorsäuren«.

Wird »Phosphorsalz« (d. i. Natrium-Ammoniumorthophosphat, $HPO_4 \cdot NaNH_4 + 4H_2O$), erhitzt, so entweichen Wasser und Ammoniak, und es bleibt ein Salz von der Zusammensetzung $NaPO_3$ zurück; je nach der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, tritt dieses Salz in drei verschiedenen Modificationen auf.

Bei raschem, starkem Erhitzen restirt das Salz als glasartig erstarrende Masse (91); die Lösung desselben giebt mit den Lösungen der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyden Fällungen, die gewöhnlich im Ueberschuss des Natriumsalzes löslich sind und beim Schütteln resp. Erhitzen harzartig werden oder zu einer schweren, öl- oder terpentinartigen Masse zusammenfliessen. Die Lösung der aus dem Silber- oder Bleisalze abgeschiedenen Säure verhält sich wie die der Metaphosphorsäure, nur ruft sie in einer Chlorbariumlösung erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor.

Wurde das Phosphorsalz nicht so stark erhitzt, so theilt sich der Rückstand beim Uebergiessen mit Wasser in eine lösliche, krystallisirbare und eine unlösliche Substanz. Die erstere besitzt die empirische Zusammensetzung $NaPO_3 + 2H_2O$; sie wird auch erhalten, wenn die geschmolzene, glasige Masse sehr langsam abgekühlt wird (97). Dieses Salz giebt selbst mit den alkalischen Erden und Metalloxyden krystallisirbare, leicht lösliche Salze; das Silbersalz hat die Formel $3AgPO_3 + 2H_2O$. Nur Bleiacetat ruft einen Niederschlag hervor. Es ist ein Salz der Trimetaphosphorsäure, $(HPO_3)_3 = H_3P_3O_9$.

Die unlösliche Natriumverbindung leitet sich von der Dimetaphosphorsäure, $(HPO_3)_2 = H_2P_2O_6$, ab. Salze dieser Säure erhielt MADDRELL, wenn er Basen oder deren Salze mit flüchtigen Säuren mit Phosphorsäure eindampfte und auf 316° erhitzte (98).

Durch Erhitzen von Bleioxyd mit Phosphorsäure erhielt FLEITMANN ein in Prismen krystallisirendes Bleisalz, in welchem er eine Tetrametaphosphorsäure $(HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12}$, annimmt.

Hexametaphosphorsäure, $(HPO_3)_6 = H_6P_6O_{18}$, bildet sich beim raschen Abkühlen des glasigen, geschmolzenen Natronsalzes (s. o.). —

Ausser diesen Phosphorsäuren wurden durch Zusammenschmelzen von

Natriummetaphosphat mit Natriumpyro- und orthophosphat noch Salze erhalten, denen Säuren von der Zusammensetzung $P_4H_6O_{13}$ und $P_{10}H_{12}O_{31}$ zu Grunde liegen (97, 99, 100).

Amide der Phosphorsäure: In den Phosphorsäuren lassen sich die Hydroxylgruppen auch durch Ammoniakreste ersetzen: es entstehen so in gewöhnlicher Weise Amide, Imide und Aminsäuren derselben.

Phosphaminsäure, $PONH_2(OH)_2$, bildet sich beim Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniak. Das dabei als weisse, geschmolzene Masse entstehende Ammoniumsalz wird ins Kalksalz übergeführt, und dieses mittelst Schwefelsäure zersetzt. — Die Phosphaminsäure stellt eine halbfeste, unkrystallinische Masse dar, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Durch Erhitzen zerfällt sie in die Componenten. Wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat führt sie in Phosphorsäure über (175).

Die Salze der Phosphaminsäure sind meistens amorphe Niederschläge. Sie zerfallen beim Erhitzen für sich oder beim Schmelzen mit Kali in die Componenten. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Die Salze der Schwermetalle werden durch Fällen des direkt erhaltenen Ammoniumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen dargestellt.

Orthophosphorsäuretriamid, Phosphoryltriamid, $PO(NH_2)_3$, wird durch andauerndes Behandeln von Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniak erhalten, $POCl_3 + 6NH_3 = PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$. — Weisse, amorphe Masse, die von kochendem Wasser, von Alkalien und Säuren nicht angegriffen wird (175). Schwefelsäure und schmelzendes Aetzkali bilden Phosphorsäure und Ammoniak.

Phosphorsäureimidoamid, Phosphorylimidoamid, Phosphamid, $PO\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ammoniak und Behandeln der erhaltenen weissen Masse mit Wasser, verdünnter Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und zuletzt wieder mit Wasser. — Es ist ein weisses Pulver, welches, für sich erhitzt, Ammoniak entwickelt und durch Kochen mit Wasser langsam in einfach saures Ammoniumphosphat übergeht:

$$PO{=}NH-NH_2 + 3H_2O = PO(OH)(ONH_4)_2.$$

Rascher verläuft die Zersetzung durch Kochen mit Kalilauge. Kochende concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung; mässig verdünnte Schwefelsäure bildet Phosphorsäure und saures Ammoniumsulfat.

Phosphorsäurenitrid, Phosphorylnitrid, PON, wird durch Erhitzen der beiden letztgenannten Verbindungen erhalten. — Es ist ein amorphes, weisses Pulver, das bei Rothglut schmilzt und dann beim Erkalten als schwarze, glasige Masse erstarrt.

Pyrophosphortriaminsäure, $P_2O_3\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow (NH_2)_3\end{matrix}$, wird durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid und Ammoniak auf 220° erhalten. — Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, welches beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und

Pyrophosphordiaminsäure, $P_2O_3\begin{matrix}\nearrow (OH)_2 \\ \searrow (NH_2)_2\end{matrix}$, zerfällt. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phosphorpentoxyd, sowie beim Erhitzen von Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, mit alkoholischem Kali oder — langsamer — beim Behandeln mit Wasser.

Darstellung: am besten durch Sättigen von Phosphoroxychlorid bei niedriger Temperatur mit Ammoniakgas und Behandeln des Produktes mit Wasser; oder durch Eintropfen von Phos-

phoroxychlorid in Ammoniakwasser vom spec. Gew. 0·880; oder durch Eintragen von Phosphorpentachlorid in stark gekühltes Ammoniak.

Farblose, amorphe Masse. Zerfällt beim Erhitzen in Phosphorpentoxyd und Ammoniak. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung entsteht Ammoniak und

Pyrophosphaminsäure, $P_2O_3\begin{smallmatrix}\diagup(OH)_3\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$. Salze dieser Säure entstehen durch Erhitzen von pyrophosphordiaminsauren Alkalien mit sauren Metallsalzlösungen. Beim Kochen mit Wasser geht die Säure in Phosphorsäure und saures Ammoniumphosphat über (176).

Pyrophosphornitrilsäure, $P_2O_3\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \equiv N\end{smallmatrix}$, entsteht beim Erhitzen von pyrophosphortriaminsaurem Kalium in Form des Kaliumsalzes als grüne, durchscheinende, geschmolzene Masse. Ebenso bildet sich das Ammoniumsalz beim Erhitzen der Phosphortriaminsäure. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Tetraphosphordiaminsäure, $P_4O_7\begin{smallmatrix}\diagup(OH)_4\\ \diagdown(NH_2)_2\end{smallmatrix}$, bildet sich als Ammoniumsalz aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak. — Halbflüssige Masse (176).

Tetraphosphortetraminsäure, $P_4O_7\begin{smallmatrix}\diagup(OH)_2\\ \diagdown(NH_2)_4\end{smallmatrix}$ 176).

Tetraphosphorpentazotsäure, $P_4O_7\begin{smallmatrix}\diagup(NH_2)_4\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$, entsteht aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak bei 200°. — Weisse Masse, zersetzt sich mit Wasser (176).

Tetraphosphortetrimidsäure, $P_4O_7\begin{smallmatrix}\diagup(NH_2)_2\\ \diagdown(NH)_2\end{smallmatrix}$ (176).

Phospham, PN_2H (?) $= P\begin{smallmatrix}= NH\\ \equiv N\end{smallmatrix}$ (?) Leitet man trockenes Ammoniakgas zu stark abgekühltem Phosphortrichlorid, so nimmt dasselbe nach Rose 5 Mol., nach Perry 4 Mol. Ammoniak auf. Die entstehende starre Masse, früher mit Phosphorchlorür-Ammoniak bezeichnet, ist indessen keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedener Zersetzungsprodukte der beiden Componenten.

Auch auf Pentachlorid wirkt Ammoniak ein; dabei entsteht ebenfalls ein Gemenge, welchem Aether, Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$ (s. u.), entzieht. Erhitzt man das ursprüngliche Reactionsprodukt, so entweicht Chlorwasserstoft und Chlorammonium, und es restirt Phospham (177).

Identisch mit dieser Verbingung ist Liebig und Wöhler's Phosphorstickstoff, den sie durch Erhitzen von Phosphorchlorid und Salmiak erhielten (178).

Phospham entsteht ferner (179) durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Salmiak, sowie von rothem Phosphor mit Salmiak und Schwefel und endlich von Phosphorcalcium, Salmiak und Schwefel.

Das Phospham bildet ein weisses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, dass, bei Luftabschluss erhitzt, weder schmilzt noch verdampft; beim Erhitzen an der Luft sich oxydirt. Beim Erhitzen mit Wasser bildet es Metaphosphorsäure und Ammoniak; beim Schmelzen mit Kali oder mit Barythydrat unter Feuererscheinung Phosphat und Ammoniak (180).

Aus Phosphorpentachlorid und Ammoniak wurde eine dem Phospham sehr ähnliche Verbindung erhalten, welche ziemlich gut auf die Formel $H_4P_3N_3$ stimmende Zahlen gab (183).

Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$ (s. o.), bildet rhombische, glänzende Prismen (181), die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und

Chloroform sind. Schmp. 110°(181), 114°(182). Siedep. 250—60°. Spec. Gew. 1·98. Sublimirbar in Wasserstoff. Beim Erhitzen an der Luft stösst die Verbindung einen dichten, weissen Rauch von eigenthümlichem Geruch aus. Dampfdichte 12·05 (178); 12·21 (181); 12·65 (182) (Theorie 11·9694). Durch Wasser, Weingeist, Aether und alkoholische Alkalilaugen wird die Verbindung allmählich zersetzt.

Erkennung und Bestimmung der Phosphorsäure. Der Nachweis der Orthophosphorsäure ist in der Regel leicht zu führen; doch darf man nie vergessen, dass dieselbe leicht und unter verschiedenen, früher besprochenen Bedingungen in Pyro- und Metaphosphorsäure übergehen kann. In solchen Fällen, z. B. bei der Untersuchung von Aschen, Superphosphaten etc. ist man genöthigt, die Orthophosphorsäure zu regeneriren, was durch Digestion mit Salpetersäure, Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure (101) oder Schmelzen mit Natriumcarbonat leicht zu bewerkstelligen ist.

Das ausgezeichnetste, weil sehr charakteristische, höchst empfindliche und fast unter allen Umständen anwendbare Reagenz auf Phosphorsäure ist die sogen. Molybdänflüssigkeit (102).

Zu deren Darstellung löst man geeignet 1 Theil Molybdänsäure in 4 Thln. wässrigem Ammoniak und giesst diese Lösung in 15 Teile Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2. Nach mehrtägigem Stehen wird filtrirt.

Dieses lässt noch Spuren von Phosphorsäure durch Bildung einer gelben Färbung resp. eines in der Kälte langsam, in der Wärme rasch sich ausscheidenden, citronen- bis orangegelben, pulverigen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlages erkennen. Derselbe, phosphormolybdänsaures Ammonium, $10MoO_3 + (NH_4)_3PO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (103), ist in Alkalien und in Phosphorsäure farblos löslich, so dass er bei Ueberschuss von Phosphorsäure gar nicht entsteht. Man fügt deshalb zweckmässig die zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise zu der erwärmten Molybdänlösung. Die Reaction soll noch empfindlicher sein, wenn zu der schwachsauren Phosphatlösung molybdänsaures Ammonium, Essigsäure im Ueberschuss und wenig Salzsäure zugesetzt wird.

Bei Anwesenheit von Eisenoxyd sind geringe Mengen Phosphorsäure schwieriger nachzuweisen (104); auch grössere Mengen von Salzen organischer Säuren wie Weinsäure, Citronensäure etc., sowie manche Chlorverbindungen beeinträchtigen die Reaction [über das Verhalten von Kieselsäure und Arsensäure gegen Ammonmolybdat s. (105)].

Um Phosphorsäure in alkalicher Lösung nachzuweisen, leistet Magnesiamixtur (cf. Phosphorsäure) vortreffliche Dienste. Der entstehende Niederschlag, phosphorsaures Ammonium-Magnesium, ist krystallinisch und erscheint bei verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen; durch Reiben der Wandungen des Gefässes mit einem Glasstabe wird die Ausscheidung beschleunigt. Selbst bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen Phosphorsäure ist der Niederschlag noch an den vom Glasstabe geriebenen Stellen deutlich erkennbar.

Arsensäure giebt einen ähnlichen Niederschlag, der durch Silbernitrat zu unterscheiden ist; ausserdem lässt sich Arsensäure durch Schwefelwasserstoff erkennen und event. fortschaffen.

Die unmittelbare Anwendung dieses Reagenzes ist allerdings beschränkt; Anwesenheit von durch Ammoniak fällbaren Substanzen macht sie illusorisch; desgleichen die Unlöslichkeit der meisten Phosphorsäuresalze in Ammoniak.

Um die störenden Basen zu entfernen, schmilzt man die Substanz mit Kalium-Natriumcarbonat oder nach Fresenius mit 3 Thln. Natriumcarbonat, 1 Thl. Salpeter- und 1 Thl. Kieselsäure, säuert die Lösung nach dem Filtriren mit Salzsäure an und fällt die Kieselsäure durch Ammoncarbonat; im Filtrate kann nun nach Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure durch

Magnesiamischung nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit solcher Basen, die mit Phosphorsäure in Ammoniak unlösliche Niederschläge geben, kann man bei nicht zu geringen Mengen Phosphorsäure auch so verfahren, dass man zunächst mit so viel Weinsäure oder Citronensäure versetzt, dass viel Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt, worauf man mit Magnesiummixtur prüft.

Man kann auch so verfahren, dass man die saure Lösung der Substanz zunächst mit Schwefelwasserstoff behandelt, die gefällten Sulfide abfiltrirt, das Filtrat mit Natriumacetat versetzt und nun die Phosphorsäure an Eisenoxyd oder Thonerde bindet. Der dabei entstehende Niederschlag, der von überschüssigem Eisenoxydhydrat braun gefärbt sein muss — event. giebt man etwas Eisenchlorid hinzu — wird dann auf Phosphorsäure geprüft (106).

Ebenso beschränkt wie die Anwendung der Magnesiamixtur ist die von Silbernitrat. Nur in neutralen Lösungen der phosphorsauren Alkalien bringt Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4, hervor, der in Säuren, wie in Ammoniak leicht löslich ist.

Allerdings glückt der Nachweis mit diesem Reagenz auch in schwach sauren Lösungen, die also auch z. B. Kalk, Magnesia enthalten können, wenn man nach Zusatz der Silberlösung die Mischung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt.

Etwa der Substanz beigemischte Chloride müssen natürlich vorher durch Silbernitrat entfernt werden.

Pyro- und Metaphosphorsäure geben unter denselben Bedingungen weisse Niederschläge, die beim Erwärmen in dem Maasse, wie die Umwandlug in Orthophosphat erfolgt, gelb werden.

Metaphosphorsäure coagulirt Eiweiss (Unterschied von Pyro- und- Orthophosphorsäure). —

Kleine Mengen von Phosphorsäure kann man auffinden, wenn man die Substanz im Glasrohre mit Kalium zusammenschmilzt; entfernt man das überschüssige Kalium durch Quecksilber, so entsteht beim Aufblasen eines feuchten Luftstromes auf die Schmelze Phosphorwasserstoff (s. d.).

Ein mit etwas concentrirter Schwefelsäure befeuchtetes Phosphat bringt in der Spitze der äussern Löthrohrflamme grünliche oder graugelbgrüne Flammenfärbung hervor; die Reaction tritt noch bei 1/8000 Milligrm. Phosphorsäure in Schwefelsäure ein (107), wird aber bei Anwesenheit von viel Natron verdeckt (108).

Schmilzt man Phosphorsäureverbindungen auf Kohle, so giebt die entstandene Perle bei starkem Erhitzen in der Reductionsflamme an einen hindurchgeschobenen Eisendraht Phosphor ab, so dass nach dem Erkalten der Perle ein magnetisches sprödes Metallkorn von Phosphoreisen erhalten wird.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure opalescirt die Boraxperle, bei Phosphaten der alkalischen Erden nach Zusatz von Magnesiumsulfat und Kaliumcarbonat (109).

Ein wichtiges Erkennungsmittel ist schliesslich noch die Fähigkeit der Phosphorsalze (namentlich der Natriumammoniumphosphate), Metalloxyde oft mit characteristischer Färbung aufzulösen und durchsichtige Gläser zu bilden.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure. Die Methode zur quantitativen Trennung der Phosphorsäure von den Basen hängt wesentlich von der Natur dieser letzteren ab. Im Allgemeinen sucht man sie in eine Form zu bringen, in der man sie mit Magnesiamixtur fällen kann. Der charakteristische, leicht und gut filtrirbare, also vortrefflich zur quantitativen Abscheidung geeignete Niederschlag ist, wie erwähnt, phosphorsaures Ammoniumagnesium, $PMg(NH_4)O_4$; derselbe wird durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia, $P_2Mg_2O_7$, übergeführt und als solcher gewogen.

Jedoch nicht immer ist diese Methode direkt anwendbar. Man ist mitunter, namentlich wenn es sich gleichzeitig um Bestimmung von Basen handelt, unter denen sich solche befinden, die durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt werden, genöthigt, einen Umweg einzuschlagen. Man muss die Phosphorsäure zunächst in Ammoniummolybdatphosphat überführen, dieses in Ammoniak lösen und nun mit Magnesia fällen (s. u). Die Methode ist fast unbeschränkt anwendbar, hat allerdings den Uebelstand, dass man mit grossen Flüssigkeitsmengen arbeiten muss.

Im Allgemeinen kann man zur Trennung der Phosphorsäure von den sie begleitenden Basen den gewöhnlichen analytischen Gang innehalten; bei Anwesenheit mehrerer Metallgruppen ist derselbe, wenn es sich um Bestimmung aller der Metalle handelt, nicht anzuwenden.

Kommt Phosphorsäure neben Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vor, so fällt man diese in salz- oder (bei Anwesenheit von Blei oder Silber-) salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff aus, verjagt den Ueberschuss desselben, macht das Filtrat stark ammoniakalisch und fällt mit Magnesiamixtur. — Die Trennung gelingt gut und vollständig.

Ganz dasselbe gilt von den Metallen, die durch Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden. Die Oxyde dieser Gruppe können auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali, wodurch in der Regel unlösliche Base und lösliches Phosphat entsteht, von der Phosphorsäure getrennt werden. Die Trennung von Eisenoxyd (110) und von Zink (111) ist in diesem Falle allerdings nicht vollständig.

Sind neben Phosphorsäure nur Alkalimetalle vorhanden, so wird die Lösung direkt ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiamixtur gefällt.

Bei Anwesenheit von Erdkalimetallen ist der einzuschlagende Weg verschieden, je nachdem das eine oder das andere dieser Metalle vorkommt.

Baryum und Strontium werden aus heisser, salzsaurer Lösung in gewöhnlicher Weise als Sulfate abgeschieden.

Kalk wird nach möglichster Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammon event. unter Zusatz von Natriumacetat abgeschieden. — Man kann ihn auch als Sulfat abscheiden, indem man die in wenig Salzsäure gelöste Substanz mit genügenden Mengen Schwefelsäure oder concentrirter Ammoniumsulfatlösung versetzt und absoluten Alkohol zufügt. Im Filtrate wird dann in gewöhnlicher Weise die Phosphorsäure bestimmt.

Ganz ebenso verfährt man bei Anwesenheit von mehreren Erdalkalien, z. B. Kalk und Magnesia; bei letzterer ist der Zusatz von concentrirter Ammoniumsulfatlösung nothwendig.

In saurer Lösung kann phosphorsaures Magnesium durch Baryumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerlegt werden. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure; er wird in Salzsäure gelöst und nach Entfernen des Baryts als Sulfat die Phosphorsäure abgeschieden.

Schwieriger oder wenigstens weit mühsamer ist die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde, Chrom und Uran.

Um sie von Thonerde zu trennen, kann man die in möglichst wenig Mineralsäuren gelöste Substanz mit soviel Weinsäure oder Citronensäure versetzen, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht und darauf mit Magnesiamixtur fällen. Indessen sind bei dieser ja sehr einfachen Methode mehrere störende Umstände, auf die später aufmerksam gemacht werden wird, zu beachten.

Fresenius (112) sättigt die schwach saure Lösung mit Baryumcarbonat in

der Wärme, versetzt mit Natriumcarbonat und Natronlauge und filtrirt das abgeschiedene Baryumphosphat ab; die Weiterverarbeitung ist wie oben.

Berzelius glüht die fein gepulverte Substanz mit Kieselsäure und Natriumcarbonat (auf 2 Grm. Substanz 1½ Grm. SiO_2 und 6 Grm. Na_2CO_3) im Platintiegel; durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser bekommt man alle Phosphorsäure und etwas Natriumsilicat in Lösung, aus der die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure in bekannter Weise entfernt wird.

Fuchs scheidet die Thonerde in alkalischer Lösung durch kieselsaures Kalium als kieselsaures Aluminium-Kalium ab.

Otto löst das Aluminiumphosphat in ammoniakalischem, weinsaurem Ammonium und bestimmt in dieser Lösung die Phosphorsäure direkt. Die Bestimmung der Thonerde ist dann indessen sehr umständlich (113).

Von Chromoxyd, Chromsäure und Uranoxyd kann die Phosphorsäure am zweckmässigsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Cyankalium getrennt werden. Die Schmelze wird mit heissem Wasser und etwas Chlorammonium behandelt: in Lösung geht sämmtliche Phosphorsäure, während Chromoxyd resp. Uranoxydul im Rückstande bleibt.

Von Uranoxyd lässt sich die Phosphorsäure auch trennen, indem man die Substanz in Salzsäure löst, die Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat übersättigt und aus der filtrirten Lösung die Phosphorsäure abscheidet.

Wie bereits gesagt, lässt sich die Phosphorsäure, wenn sie mit Metallen verschiedener Gruppen zusammen vorkommt, nicht immer und stets nur sehr mühsam in eine Form bringen, in der sie durch Ammoniak nicht gefällt wird. Man muss dann zur indirekten Bestimmung (s. o.) seine Zuflucht nehmen.

Um die auf die eine oder andere Weise gewonnenen oder ursprünglich schon vorhandenen, in Wasser oder Essigsäure gelösten Phosphorsäureverbindungen quantitativ zu bestimmen, sind eine grosse Anzahl von Methoden in Anwendung gebracht worden, von denen indessen nur die wichtigsten hier Platz finden können.

Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

I. Die folgende Methode, die fast durchweg in der Praxis angewandt wird, beruht auf der Fällbarkeit der in essigsaurer Lösung befindlichen Phosphorsäure durch Uranacetat. Der Punkt, wann alle Phosphorsäure in Uranphosphat übergeführt ist, wird durch Ferrocyankalium ermittelt (114). Zur Ausführung der Bestimmungen dienen folgende Lösungen:

1. eine Lösung von Uranacetat in Wasser. Man löst ungefähr 38 Grm. Uranacetat in Wasser, fügt ca. 5 Cbcm. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt auf 1 Liter. 1 Cbcm. dieser Flüssigkeit entspricht annähernd 0·005 Grm. Phosphorsäure. Da die Lösung beim Stehen basische Salze abscheidet, so wird dieselbe erst nach einigen Tagen filtrirt und eingestellt.

2. eine Auflösung von Natriumacetat (oder Ammonacetat), bereitet aus 100 Grm. Natriumacetat in 900 Cbcm. Wasser und 100 Cbcm. Essigsäure vom spec. Gew. 1·04.

Zur Titrirung von phosphorsauren Alkalien stellt man den Titer der Uranlösung mit krystrallisirtem Natriumphosphat. Man stellt entweder eine Lösung von bestimmter Concentration mit 10·087 Grm. Natriumphosphat im Liter her oder man wägt zu jeder Titerstellung eine beliebige Menge des genannten Salzes ab.

Zur Titrirung von Calciumphosphat (Bestimmung von Phosphorsäure im Dünger, in Superphosphaten etc.) stellt man das Uranacetat auf reines Calciumphosphat. Es fällt nämlich bei der Titrirung von Calciumphosphat mit dem Uranphosphat stets eine geringe Menge von Calciumphosphat mit aus, weshalb man die Titerstellung unter gleichen Bedingungen ausführt.

Die Calciumphosphatlösung wird erhalten durch Auflösen von 5·5 Grm. trockenem, neutralem Calciumphosphat in möglichst wenig Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 1 Liter. — Den Gehalt an Phosphorsäure in dieser Lösung ermittelt man entweder mit Molybdänlösung (s. u.) oder indem man eine abgemessene Menge in einer Platinschale nach Zusatz von Ammoniak verdampft. Aus dem Gewicht des Rückstandes, $Ca_3P_2O_8$, berechnet man die Phosphorsäure.

Um den Titer der Uranlösung festzustellen, versetzt man 50 Cbcm. der Natrium- oder Calciumphosphatlösung mit 10 Cbcm. Natriumacetatlösung und lässt zu der kalten Flüssigkeit so viel Uranacetat aus der Bürette hinzufliessen, bis fast alle Phosphorsäure als Uranphosphat gefällt ist. Dann kocht man die Flüssigkeit auf und bringt einen Tropfen derselben auf einen Porzellandeckel zu frisch gepulvertem Ferrocyankalium. Die geringste Menge überschüssiger Uranlösung färbt das Pulver röthlichbraun.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten ist es nothwendig, dass man die Titrirung der zu untersuchenden Probe unter denselben Bedingungen (Verdünnung etc.) wie die Titerstellung ausführt (119).

II. Acidimetrische Methode von Maly (115).

Sättigt man Phosphorsäure mit Natronlauge, so tritt bei einem gewissen Zusatze ein Zustand ein, in welchem die Flüssigkeit rothes Lackmuspapier bläut und blaues röthet; es kommt das daher, dass das alkalisch reagirende sogen. neutrale Natronsalz und das sauer reagirende saure Salz keine Ausgleichung auf einander ausüben, weshalb die saure Reaction des einen Salzes sich mit der alkalischen des andern geltend macht. Aus diesem Grunde ist eine direkte Titration freier Phosphorsäure mit Normalalkali nicht auszuführen; wohl aber gelingt sie, wenn man die Bildung löslicher phosphorsaurer Alkalien verhindert, d. h. die Phosphorsäure aus der Flüssigkeit entfernt und zwar in einer Verbindung von bekannter Zusammensetzung.

Maly fällt die Phosphorsäure als Baryumphosphat. Man misst nach diesem Verfahren die nicht zu concentrirte Lösung der freien Phosphorsäure oder des Alkaliphosphates in einen Kolben ab, lässt eine abgemessene Menge $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Normal-Natronlauge zufliessen, welche mehr als genügend ist, um alle Phosphorsäure in basisches Salz überzuführen, färbt mit dem Indicator, fügt eine beliebige aber genügende Menge Baryumchlorid hinzu und titrirt nun in der Hitze mit $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Normalsäure eben sauer.

Das in der Flüssigkeit schwimmende Baryumphosphat stört die Titrirung nicht. Als Indicator ist Corallin besonders zu empfehlen (116). Ein Tropfen einer mässig concentrirten Lösung genügt, Flüssigkeit und Niederschlag stark rosenroth zu färben. Man setzt Säure zu, bis die Masse weiss wie Milch erscheint, kocht und vernichtet die wieder auftretende Rosafärbung durch Zusatz einiger Tropfen Säure. Die Neutralisation ist eingetreten, wenn bei einige Minuten langem Kochen die Mischung milchweiss, höchstens mit einem Stich ins Gelbe erscheint.

Man zieht nun die verbrauchte Säure von der zugesetzten Natronlauge ab. Die übrigbleibenden Cubikcentimeter Natronlauge repräsentiren die Menge

Alkali, welche der Phosphorsäure oder dem Phosphate noch fehlten zur Bildung von basischem Salz.

III. Titrirung mittelst Molybdänsäure (117).

Zur Ausführung dieser ziemlich schnell und mit guten Resultaten zu erledigenden Methode sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Molybdänsäurelösung: 1 Kgrm. Ammonmolybdat in ammoniakalischem Wasser gelöst und 100 Grm. Gelatine mit Wasser und wenig Salpetersäure einige Zeit gekocht, werden gemischt und die schwach alkalische, gelbe Flüssigkeit in ca. 3 Liter concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) gegossen. Die Lösung wird auf 10 Liter verdünnt und mehrere Tage unter Umschütteln aufbewahrt. Es setzt sich bald ein flockiger, phosphorsäurehaltiger Niederschlag ab, nach dessen Entfernung die Lösung vollkommen klar und haltbar ist.

2. Concentrirte Lösung von Ammonnitrat, 75proc., welche pro Liter ca. 40 Grm. Natriumsulfat enthält.

3. Leimlösung: 100 Grm. Gelatine werden mit Wasser und ca. 50 Cbcm. Salpetersäure gekocht und zum Liter aufgefüllt. Enthält die Leimlösung Phosphorsäure — was sehr häufig der Fall, — so muss diese vorerst entfernt werden.

Das Verfahren ist nun folgendes:

Eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Substanz wird im Becherglase unter Anwendung von Methylorange neutralisirt, event. eine schwache Fällung durch einige Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Sodann fügt man ein der Phosphorsäurelösung ungefähr gleiches Volumen obiger Ammonnitratlösung und 1 Cbcm. der Leimlösung hinzu, worauf man auf etwa 80—90° erhitzt. Diese Flüssigkeit wird mit der Molybdänsäure unter häufigem Umschwenken direkt filtrirt, bis ein hineinfallender Tropfen keine Trübung der über dem Niederschlage stehenden klaren Lösung bewirkt.

Der beim Beginn der Titration entstehende dicke, weisse Niederschlag wird nach Hinzufügen grösserer Molybdänsäuremengen allmählich käsiger und gelber, so dass sich auf diesem Untergrunde neue Fällungen, die anfangs weiss sind, sehr gut abheben. Nach tüchtigem Umschwenken der Flüssigkeit probirt man von neuem, indem man von Zeit zu Zeit nur so lange wenig Leimlösung zufügt, als diese allein noch Trübung hervorruft und erkennt an der abnehmenden Stärke der Reaction das herannahende Ende der Operation. Lässt sich eine Fällung durch Einfall der Titerflüssigkeit in die Phosphorsäurelösung nicht mehr von oben erkennen und ruft zugefügte Leimlösung keine weisse Trübung mehr hervor, so erhitzt man die möglichst heiss gehaltene Flüssigkeit so lange unter Umrühren, bis der käsige Niederschlag feinkörnig ist. In der nun über dem Niederschlage befindlichen klaren Lösung ist jede durch die Molybdänsäurelösung hervorgerufene Trübung deutlich sichtbar.

In Betreff der zahlreichen, sonst noch gebrauchten Methoden muss auf die Litteratur verwiesen werden (118).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

I. Durch Magnesiamixtur.

Wie bereits oben dargethan, ist die quantitative Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonium-Magnesium in ihrer Anwendung beschränkt. Sie ist nicht direkt anwendbar, wenn die Phosphorsäure begleitet ist von Substanzen, welche mit Ammoniak eine Fällung geben oder von Säuren, welche ebenfalls durch Magnesiamischung abgeschieden werden (Arsensäure). Zu vermeiden ist die Anwesenheit grösserer Mengen von Sulfaten oder von Kaliumverbindungen, da diese zum Theil in den Niederschlag eingehen oder in anderer Beziehung durch Bildung basischer Salze Fehler herbeiführen können (120).

In den meisten Fällen bietet der Handel Phosphorsäure mit Kalk, Eisen und

Thonerde, welche Körper, um die direkte Fällung mit Magnesiamixtur zu ermöglichen, durch Zusatz gewisser organischer Säuren in Lösung gehalten werden müssen. Man verwendet dazu Weinsäure (121) oder Citronensäure (122); bei Anwendung der ersteren ist der Niederschlag, falls sie nicht in grossem Ueberschuss zugesetzt und verdünntes Ammoniak angewendet wurde, eisen- und thonerdehaltig (123, 124); bei Anwendung von Citronensäure oder Ammonnitrat ist der Niederschlag durch Kieselsäure verunreinigt (125).

Um genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung unter bestimmten Concentrationsverhältnissen zu bewirken.

Man löst etwa 0·5 Grm. Substanz in ungefähr 50 Cbcm. Wasser — event. unter Säurezusatz — fügt zur Lösung $\frac{1}{3}$ Vol. Ammoniak und tropfenweise unter stetem Umrühren 10 Cbcm. einer Lösung, welche im Liter 101·5 Grm. Chlormagnesium (oder eine entsprechende Menge des luftbeständigen Doppelsalzes $MgCl_2NH_4Cl + 6H_2O$), 200 Grm. Chlorammonium und 400 Grm. Ammoniak vom spec. Gew. 0·96 enthält. Man lässt dann lange Zeit absetzen; war Weinsäure zugesetzt, so sind 24—36 Stunden erforderlich (126). Dann wird der Niederschlag abfiltrirt und mit $2\frac{1}{2}$proc. Ammoniak so lange gewaschen, bis dasselbe nicht mehr Chlorreaction giebt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch Glühen in Magnesiumphosphat, $P_2Mg_2O_7$, verwandelt. Ist dieser geglühte Rückstand nicht rein weiss, so muss er mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht werden (127, 129).

II. Molybdänmethode.

Die Molybdänmethode ist unter allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung die zuverlässigste und genaueste. Sie wurde zuerst von SONNENSCHEIN (118) für quantitative Bestimmung vorgeschlagen (128).

Die hierzu nöthige Molybdänsäurelösung bereitet man (5proc.), indem man 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. 8proc. Ammoniak löst und die Lösung in 15 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. giesst — oder indem man 150 Grm. zerriebenes, reines Ammoniummolybdat unter Erwärmen in 1 Liter Wasser löst und diese Lösnng in 1 Liter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·2 giesst. In beiden Fällen bleibt die Lösung einige Tage (s. o.) bei mässiger Wärme stehen und wird dann klar abgehoben.

Lösen der Substanz.

α) Ist das zu untersuchende Phosphat frei oder fast frei von organischen Substanzen, in Säuren leicht löslich und frei oder fast frei von leicht zersetzbaren Silicaten, so löst man sie unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure, wenn sie feinpulverig und ganz gleichförmig ist, verdünnt etwas und filtrirt. Ist sie nicht feinpulverig und nicht ganz gleichförmig, so löst man 4—5 Grm. zu 500 Cbcm. und verwendet 50 Cbcm. der Lösung.

β) Ist die Substanz frei oder fast frei von organischen Verbindungen, in Säuren schwieriger löslich oder reicher an zersetzbaren Silicaten, z. B. Phosphorit, Thomasschlacke, so digerirt man 0·4—0·5 Grm. mit 8 Cbcm. rauchender Salzsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit 5 Cbcm. Salzsäure, setzt etwas Wasser zu und filtrirt den bei Phosphoriten nur geringen, bei Thomasschlacken aber bedeutenden nicht gelösten Theil (Sand und Kieselsäure) ab. Die Lösung wird wiederum zur Trockne verdampft, zweimal mit je 10 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 eingedunstet und schliesslich mit Salpetersäure und etwas Wasser gelöst.

Ist der in Salzsäure unlösliche Rückstand erheblich, so gebietet die Vorsicht, ihn wie unter δ angegeben zu behandeln und auf Phosphorsäure zu prüfen.

γ) Bei Anwesenheit grösserer Mengen organischer Substanz oder wenn Salzsäure nur schwer löst oder sich durch Glühen ein Pyrophosphat gebildet haben kann, so schmilzt man 0·4—0·5 Grm. der Substanz mit 3—4 Thln. Natriumcarbonat und — bei Anwesenheit von organischer Substanz — 1 Theil Kaliumnitrat im Platintiegel, weicht die Schmelze mit Wasser auf, bringt in ein Becherglas, verdünnt und setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, bringt in eine Porcellanschale, verdampft im Wasserbade zur Trockne, fügt 10 Cbcm. Salzsäure, darauf etwas Wasser hinzu, erhitzt, filtrirt, verdampft das Filtrat fast zur Trockne, dampft zweimal mit je 20 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) stark ein und giebt schliesslich noch 5 Cbcm. Salpetersäure und Wasser hinzu.

δ) Von Knochenkohle erhitzt man am besten ca. 10 Grm. mit etwa 50 Cbcm. Wasser zum Kochen und setzt nach Zusatz von etwa 40 Cbcm. Salpetersäure (1·2 spec. Gew.) das Erhitzen eine Stunde lang fort, worauf man filtrirt und so lange den Rückstand wäscht, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Der Rückstand wird dann getrocknet und verbrannt. Bleibt darnach etwas zurück, so löst man es in Salpetersäure und giebt die Lösung zur Hauptmenge, die man auf 1000 Cbcm. auffüllt. Zur Analyse verwendet man 50 Cbcm. dieser Lösung.

Ausführung der Bestimmung.

Zu der nach einer der obigen Methoden erhaltenen salpetersauren Lösung, welche 0·4—0·5 Phosphat entspricht, somit etwa 0·1—0·2 Phosphorsäure entspricht und etwa 50 Cbcm. betragen mag, setzt man soviel Molybdänflüssigkeit, dass auf 1 Thl. Phosphorsäure ca. 50 Thle. Molybdänsäure kommen, somit in der Regel 150 Cbcm. der obigen 5proc. Lösung, und lässt 4—5 Stunden bei ca. 50° stehen. Dann versetzt man eine klare Probe der unter dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volum Molybdänlösung und prüft durch etwa einstündiges Erwärmen, ob die Ausfällung vollständig war. Wenn nicht, so muss die Hauptmenge noch mit Molybdänlösung digerirt werden. Man dekantiert nun durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag, dessen grössten Theil man im Becherglase lässt, mit wiederholt aufgegossenen kleinen Mengen einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Thln. der Molybdänlösung, 20 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und 80 Thln. Wasser erhalten hat, bis das Filtrat nicht mehr auf Kalk reagirt, also bis die zuletzt ablaufenden Tropfen in mit verdünnter Schwefelsäure versetztem starken Weingeist keine Trübung mehr bewirken (132).

Das Auswaschen kann ebenso gut mit einer angesäuerten, verdünnten Ammoniumnitratlösung, 100 Grm. Salz im Liter (130), auch mit kaltem Wasser (131) geschehen.

Wie aus Obigem hervorgeht, ist zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure ein grosser Ueberschuss der Molybdänsäure erforderlich; Gegenwart einiger Salze, vorzugsweise des Ammoniumnitrats, befördern die Abscheidung des Niederschlages erheblich, so dass bei einem Gehalt der Lösung von 15 proc. salpetersaurem Ammonium nur etwa die Hälfte der oben angegebenen Molybdänmenge zur vollständigen Ausfällung nothwendig ist (133, 134).

Was die Geschwindigkeit der Abscheidung anbetrifft, so mag darauf aufmerksam gemacht sein, dass dieselbe zunächst von der zugesetzten Menge Molybdänlösung abhängt; je grösser der Ueberschuss daran, desto schneller die Abscheidung. Wärme, namentlich Kochen der Lösung, befördert die vollständige Abscheidung bedeutend (135, 136). Weinsäure, Citronensäure und

deren Salze (137), Salzsäure und deren Salze (133, 134), beeinträchtigen die Abscheidung, verhindern aber, wenn hinreichend gekocht wird, nicht die vollständige Abscheidung.

Die Weiterverarbeitung des gelben Molybdänniederschlages, d. h. die Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure, geschieht nun entweder a) nach der Magnesiamethode, oder b) durch direkte Wägung, oder c) auf indirektem Wege.

a) Nach der Magnesiamethode.

Der gelbe Niederschlag wird in möglichst wenig wässrigem Ammoniak gelöst; das geschieht in der Regel am bequemsten, indem man schwach erwärmte Ammoniakflüssigkeit (1:3) durch das Filter in das, einen Theil des Niederschlages enthaltende Becherglas tröpfeln lässt, bis der Niederschlag eben gelöst ist. Man verdünnt dann mit etwas Wasser, filtrirt durch dasselbe Filter in ein kleineres Becherglas (von etwa 200 Cbcm. Inhalt) und wäscht Becherglas und Filter mit verdünntem Ammoniak aus. Um den Ueberschuss des Ammons genauer bemessen zu können, neutralisirt man die Lösung ungefähr mit Salzsäure, fügt 7 bis 8 Cbcm. unverdünntes Ammoniak hinzu und fällt nach völligem Erkalten die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur in der oben angegebenen Weise.

Die schliesslich zur Wägung kommende resp. gewogene pyrophosphorsaure Magnesia löst man in Salzsäure, um zu prüfen, ob etwa Kieselsäure zurückbleibt, die event. getrocknet, geglüht, gewogen und das Gewicht von dem vorerst ermittelten abgezogen werden muss.

Die salzsaure Lösung darf, mit Schwefelwasserstoff behandelt, keinen oder wenigstens keinen wägbaren Niederschlag von Schwefelmolybdän geben.

Aus der gefundenen Menge Pyrophosphat wird durch Multiplication mit 0·64125 der Gehalt der Substanz an Phosphorsäure festgestellt.

b) Durch direkte Wägung des Molybdänniederschlages.

Hierbei tritt die Schwierigkeit entgegen, den Niederschlag von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Zwar wird von den Einen das constante Verhältniss der Phosphorsäure zur Molybdänsäure (1:24) in (138) dem Niederschlage betont, von Andern indessen wieder bestritten (vergl. 118). Jedenfalls muss man, um eine constante Zusammensetzung zu erzielen, Verschiedenes beobachten. Vor Allem muss die Fällung ganz in der Kälte vorgenommen werden; das bedingt aber ein langes Stehenlassen des Untersuchungsobjektes und ist abhängig von der zugesetzten Reagenzmenge. Bei 0·1 Grm. Phosphorsäure und nur einmaligem Umrühren beansprucht die Fällung mit 50 Cbcm. Molybdänlösung 12 Stunden; häufigeres Umrühren bewirkt vollständige Abscheidung schon in zwei Stunden. Ferner ist auf die Reinheit des Niederschlages ein etwa vorhandener Gehalt an stickstoffhaltiger organischer Substanz, die man durch Kochen mit Kaliumpermanganat vor der Fällung mit Molybdänsäure zerstören muss.

Durch das Glühen des Niederschlages kann leicht eine Reduction von Molybdänsäure eintreten; daher empfiehlt Hehner den bei 30—35° erhaltenen Niederschlag mit 45 proc. Alkohol zu waschen, in Ammoniak zu lösen und die Lösung abzudampfen. Bei 100° bleibt ein Rückstand mit 3·295 proc. P_2O_5 (139).

Besser noch wird der Rückstand durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser in phosphorsaures und saures molybdänsaures Ammon mit 3·509 proc. P_2O_5 übergeführt.

Nach Eggertz (141) kommt dem bei 95° getrockneten Niederschlage die constante Zusammensetzung $5NH_4OH \cdot 2P_2O_5 + 5(H_2O \cdot 10MoO_3)$, und ein Gehalt von 3·74 proc. P_2O_5 zu.

Meinecke (140) erhitzt den Niederschlag auf 400—500° und führt ihn so in

schwarzes phosphor-molybdänsaures Molybdänoxyd mit 4·018 $\frac{0}{0}$ $[P_2O_5/(Mo_6O_{17})P_2O_5)]$ über. — (s. auch 142).

c) Indirekte Bestimmung.

Man wäscht einen Theil des Niederschlages mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, löst ihn in verdünntem Ammoniak und reducirt mit Zinn und Salzsäure. Hat die Flüssigkeit gelbe Farbe angenommen, so versetzt man mit Schwefelsäure und Mangansulfat und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Wenn 1 Cbcm. der Chamäleonlösung 0·0007585 Sauerstoff entspricht, so entspricht es 0·004551 MoO_3 oder 0·0001869 P_2O_5 (143).

Eine andere, sehr befriedigende Methode beruht darauf, dass man in dem Molybdänniederschlage den Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit Schwefelsäure resp. Barytwasser ermittelt. Für die Berechnung kommt dabei in Betracht, dass der Niederschlag auf 1 Mol. Phosphorsäure 3 Mol. Ammoniak enthält, während der Gehalt an Molybdänsäure verkocht (131).

Für die Analyse von Wasser, Wein, Bier, Milch ist auch eine colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure versucht worden: Man bringt etwa 70 Cbcm. Substanz mit Salpetersäure zur Trockne, löst den Rückstand in 1 Cbcm. Salpetersäure, füllt auf 70 Cbcm. auf und prüft mit 1 Cbcm. Molybdänsäurelösung (144, 145).

Andere Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure.

1. Mit Silbernitrat.

Sind in dem zu untersuchenden Phosphate nur starke Basen und keine Ammonsalze, so kann man die salpetersaure Lösung (event. nach Entfernung des Chlors) mit einer genügenden Menge Silbernitrat oder Carbonat wiederholt zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit Wasser bis fast zum Aufhören der Silberreaction waschen. Vom Filter bringt man das Silberphosphat, Ag_3PO_4, in einen Porcellantiegel, wäscht mit wenig Salpetersäure, trocknet, glüht und wägt.

Das Abdampfen mit Salpetersäure kann umgangen werden, wenn man die Lösung mit Kali neutralisirt bis zur schwachen Silberoxydabscheidung und dann mit Essigsäure schwach ansäuert.

Man kann natürlich auch den Silberphosphatniederschlag durch Salzsäure entsilbern und nun die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmen oder mit Uranlösung titriren (146).

2. Abscheidung als phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Bei Abwesenheit schwacher Basen kann man die salpetersaure Lösung mit überschüssigem metallischem Quecksilber so lange mit Wasser abdampfen, bis keine sauren Dämpfe mehr nachweisbar sind. Der Rückstand wird auf dem Filter mit dem Nitrate einer starken Base behandelt, um überschüssiges Quecksilbersalz auszuziehen; das gut getrocknete Filter mit seinem aus phosphorsaurem und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und überschüssigem Quecksilber bestehenden Inhalte wird im Platintiegel mit Natriumcarbonat bedeckt und anfangs schwach, später zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, mit Salzsäure übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt (147).

Man kann auch so verfahren, dass man die Abscheidung der Phosphorsäure durch Mercuronitrat und etwas Mercursalz unter Neutralisation der überschüssigen Säure mit Kalilauge bis zur Entstehung eines rothen Quecksilberoxydniederschlages vornimmt. Nach dem Nitriren und Trocknen wird der Niederschlag im Porcellantiegel mit gewogenen Mengen Kupferoxyd geglüht. Die Gewichtszunahme entspricht der Phosphorsäuremenge (148).

3. Durch Wismuth.

Bei Abwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure oder nach Entfernung derselben lässt sich die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch Wismuthnitrat (68·45 Grm. neutrales,

krystallisirtes Salz in 1 Liter Salpetersäure) als $BiPO_4$ mit einem Gehalte von 23·28 proc. P_2O_5 bestimmen (149, 150).

Der Niederschlag von Wismuthphosphat kann auch nach dem Auswaschen durch Ammoniak und Schwefelammon zersetzt und im Filtrate die Phosphorsäure nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Chlor mit Uranacetat titrirt werden (151).

Die Bestimmung gelingt auch in der Weise, dass man zunächst die saure Phosphatlösung mit Soda gut neutralisirt und dann mit Wismuthlösung fällt. Der aus Wismuthphosphat und basischen Salzen bestehende Niederschlag wird im Porcellantiegel mit Soda und Salpeter geschmolzen und so in Wismuth und Natriumphosphat übergeführt. Letzteres wird mit Magnesiamixtur bestimmt (152).

Nach einem neueren Verfahren wird die salpetersaure Lösung in einer Porcellanschale kochend heiss mit Wismuthnitrat gefällt. Das Wismuthphosphat setzt sich rasch und vollständig ab. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Filter vorsichtig decantirt, so dass möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter kommt, und das Phosphat in der Schale durch kochendes Wasser mehrmals ausgewaschen. Dann setzt man den Trichter auf eine passende Flasche und giebt eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff auf das Filter; das in der Schale befindliche Phosphat wird ebenfalls unter Umrühren wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, schliesslich filtrirt und sorgfältig ausgewaschen. Nachdem der Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt ist, fügt man einige Tropfen Orange Poirrier hinzu und titrirt mit Zehntelnatronlösung. Da Mononatriumphosphat auf den genannten Indicator neutral reagirt, so wird 1 Mol. Phosphorsäure durch 1 Mol. Natriumhydroxyd angezeigt (153).

Die Wismuthmethode giebt gute Resultate nur bei Alkali- und Erdalkaliphosphaten (154, 155).

In ganz ähnlicher Weise sind noch eine Reihe von Methoden zur Abscheidung resp. Bestimmung der Phosphorsäure ausgearbeitet worden, die meistens nur für specielle Fälle anwendbar sind; so die Abscheidung durch Eisenoxydsalze (156), durch Calcium- (157), Baryum- (158), Bleisalze (159); durch Zinn (160); durch Uransalze (161) etc.

Bestimmung der Phosphorsäure für landwirthschaftliche Zwecke.

Alle die bisher besprochenen Methoden führten lediglich zur Bestimmung aller in einer Substanz in irgend welcher Form befindlichen Phosphorsäure. Nicht immer aber genügt eine solche Bestimmung. Die Phosphorsäure ist eins der wesentlichsten Nährstoffe der Pflanzen; die Pflanze ist aber nicht im Stande, alle Phosphate für sich verwendbar zu machen; ja sogar bei gleicher chemischer Zusammensetzung bedingt schon die mechanische Beschaffenheit, der physikalische Zustand der Phosphate oft die grössten Unterschiede hinsichtlich ihres Werthes für die Pflanzenernährung. Die Erfahrung hat gelehrt, dass diejenigen Formen der Phosphorsäure der Pflanze am leichtesten zugänglich sind, die sich in Wasser lösen, und so hat die Industrie es in die Hand genommen, die natürlichen Phosphate, die ja meist aus unlöslichem Tricalciumphosphat bestehen, der Pflanze als Nahrungsmittel zugänglich zu machen, sie durch Behandeln mit Schwefelsäure in lösliche Form zu bringen, sie »aufzuschliessen«. Alle in dieser Weise gewonnenen Produkte nennt man »Superphosphate«. Es bildet sich in Folge der Einwirkung von genügend Schwefelsäure zunächst entweder freie Phosphorsäure oder ein in Wasser lösliches saures Salz (cf. Phosphor, Darstellung), während ein Theil des Rohmaterials (Guano, Guanophosphate, Knochen, Phosphorite, Coprolithe etc.) hauptsächlich in Folge zu grober Körnung oder aber bei Mangel an Schwefelsäure »unaufgeschlossen« bleibt.

Die so dargestellten Superphosphate sind nun aber keine unveränderlichen Präparate. Beim Lagern tritt eine weitere Reaction der löslich gemachten Phosphorsäure auf noch unaufgeschlossenes Rohmaterial ein, und es entstehen Produkte, die nun nicht mehr löslich sind; man bezeichnet diesen Vorgang mit

»Zurückgehen der Superphosphate« und die so umgewandelte Phosphorsäure mit »zurückgegangene Phosphorsäure«. In erhöhtem Maasse findet dieser Vorgang bei solchen Superphosphaten statt, welche aus an Eisenoxyd und an Thonerdesilicaten reicheren Rohphosphaten hergestellt wurden, namentlich wenn diese auch noch Fluorcalcium enthalten, weil daraus durch Schwefelsäure Fluorwasserstoff entsteht, welcher beigemengte Silicate aufschliesst; das Zurückgehen beruht dann noch auf der Bildung unlöslicher Eisenoxyd- und Thonerdephosphate.

Die Phosphorsäure hat nun in jedem der besprochenen Zustände einen verschiedenen landwirthschaftlichen Werth, und man hat daher bei jeder vollständigen Superphosphatanalyse zu bestimmen:

1. Wasserlösliche Phosphorsäure, die nach dem oben Gesagten bestehen kann aus freier Phosphorsäure und sauren Phosphaten, namentlich Monocalciumphosphat, aber auch Eisen- und Aluminiumphosphat.

2. Die zurückgegangene Phosphorsäure, gewöhnlich ein Gemisch verschiedener Phosphate.

3. Unaufgeschlossene Phosphorsäure, also in ursprünglich im Rohmateriale vorhandener Verbindung.

I. Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

Bei der Bestimmung dieser Phosphorsäure ist zunächst von fundamentaler Bedeutung die Herstellung einer richtigen Lösung; denn es erhellt, dass unter verschiedenen Bedingungen wie sie in der verschiedenen Menge des zum Ausziehen des Superphosphats verwendeten Wassers, oder ungleicher Dauer der Extraction etc. gegeben sind, auch wechselnde Mengen Phosphat in Lösung gehen können und somit wechselnde analytische Resultate gefunden werden müssen. Die deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen haben daher folgendes Verfahren vereinbart (162):

20 Grm. des Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt, mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben und in eine Literflasche gespült. Nach Beendigung dieser Operation füllt man sofort bis zur Marke auf, lässt zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digeriren und filtrirt alsdann durch ein trocknes Filter. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

In einer abgemessenen Menge dieser Lösung bestimmt man dann die Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden gewichts- oder maassanalytisch (163).

II. Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Die zurückgegangene Phosphorsäure kann man direkt und indirekt bestimmen. Beide Methoden beruhen darauf, dass die beim Zurückgehen der Superphosphate entstehenden phosphorsauren Verbindungen in citronensaurem Ammonium löslich sind, während sich unaufgeschlossene Phosphate, namentlich mineralische darin so gut wie nicht lösen (164). Es ist die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure von Bedeutung für die Werthschätzung eines Superphosphats, da dieselbe ebenfalls wirksam ist (154).

1. Direkte Bestimmung: 2 Grm. Superphosphat werden nach Entfernung der wasserlöslichen Phosphorsäure durch Auslaugen auf einem Filter mit neutraler Ammoniumnitratlösung von 1·09 spec. Gew. fein zerrieben, bei 30—40° eine halbe Stunde digerirt und mit halbconcentrirter Citratlösung gut ausgewaschen. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand mit Salpeter geglüht. Die wässrige

Lösung wird mit Schwefelsäure eingedampft und mit 40 Cbcm. 5proc. Schwefelsäure und ebenso viel Wasser längere Zeit digerirt und auf 100 Cbcm. ausgefüllt. Das Filtrat wird mit Uranlösung titrirt.

2. Bedeutend bequemer ist die indirekte Bestimmung. Man wägt zweimal je 2 Grm. Superphosphat ab und laugt dieselbe mit kaltem Wasser auf dem Filter vollständig aus, d. h. so lange, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt.

In dem einen Rückstande bestimmt man die Summe der zurückgegangenen und der unaufgeschlossenen Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise.

Dem zweiten Rückstande entzieht man durch Ammoncitratlösung sämmtliche zurückgegangene Phosphorsäure, wäscht das Nichtgelöste gut aus und ermittelt dann dessen Phosphorsäuregehalt.

Bringt man diesen, der ja die unaufgeschlossene Phosphorsäure repräsentirt, von obiger Summe in Abzug, so ergiebt sich die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure.

PETERMANN (165) kam durch Düngungsversuche zu der Ansicht, dass die in Wasser und die in Ammoncitratlösung lösliche Phosphorsäure einen gleichen Nutzwerth habe und bestimmte daher beide gleichzeitig; er nannte die Summe dieser Phosphorsäure »citratlösliche« oder auch »assimilirbare« Phosphorsäure (166). Seine Methode wird namentlich in Frankreich und Belgien angewandt.

Nach derselben werden, je nach dem Gehalte der Untersuchungsobjekte, 10, 5 und 2 Grm. Superphosphat mit 100 Cbcm. einer Lösung von Ammoncitrat von 1·09 spec. Gew., der pro Liter 50 Cbcm. Ammoniakflüssigkeit zugesetzt ist, in einer Porcellanschale fein zerrieben, dann in eine 500 Cbcm. Flasche gespült und eine Stunde auf 35—38° erwärmt. Man füllt auf 500 Cbcm. mit Wasser auf, filtrirt und fällt 50—100 Cbcm. des Filtrats mit Magnesiamixtur.

Die Methode leidet an vielen Fehlern und Fehlerquellen, so dass sie ihren Zweck nicht entfernt erfüllt. Soll die citratlösliche Phosphorsäure dennoch bestimmt werden, so wurde von den Agrikulturchemikern (Versammlung in Halle im Dezember 1881) vereinbart, 5 Grm. unausgewaschenes Superphosphat mit 100 Cbcm. obiger Citratlösung in einem Viertelliterkolben eine Stunde bei 40° zu digeriren, zur Marke aufzufüllen, zu filtriren und in einem aliquoten Theile des Filtrats die Phosphorsäure zu bestimmen. Bei Mittheilung des Resultates müsse aber auf die Mängel der Methode hingewiesen werden (167).

Die vielfach beobachtete Thatsache, dass Citratlösung neben dem Dicalciumphosphat auch grössere oder geringere Menge Tricalciumphosphat löst, ferner, dass die Bestimmung der Phosphorsäure in citronsäurereicher Lösung schwierig ist, führte zu dem Versuche, statt der Ammoncitratlösung Citronensäurelösung (168) zu setzen. Doch ist damit auch nichts gewonnen (169).

Auch Oxalsäure und deren Salze sind zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure angewendet worden; indessen wird die Methode dadurch zum mindesten nicht verbessert (170).

Auch Essigsäure ist empfohlen worden; doch auch sie ist nicht mehr geeignet (171).

P. WAGNER hat eine Methode ausgearbeitet (172), um zu gleicher Zeit sämmtliche Phosphorsäure zu bestimmen, die die Pflanze den Superphosphaten entlehnt. Durch sorgfältige Düngungsversuche hat er festgestellt, dass 100 Thle. in gefällten oder zurückgegangenen Phosphaten enthaltene Phosphorsäure 70 Thln. in Wasser löslicher Phosphorsäure gleichwerthig sind. Es müssten also durch Lösungsmittel gerade die 70 § der zurückgegangenen Phosphorsäure neben der wasserlöslichen mit bestimmt werden; der Gesammtbefund, die »bodenlösliche« Phosphorsäure, drückte demnach dann den Theil der Phosphatdüngung aus, welcher innerhalb einer Vegetationsperiode für die Pflanzenahrung wirksam werden könnte.

WAGNER wendet zur Extraction eine Lösung von 150 Grm. mit Ammoniak neutralisirter Citronensäure und 10 Grm. Citronensäure im Liter an, die er mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt. Mit dieser verdünnten Lösung schlemmt er 5 Grm. Superphosphat in einem ½ Literkolben ab, füllt mit derselben Lösung bis zur Marke auf und lässt 18 Stunden unter Umschütteln stehen, worauf er filtrirt. 50 Cbcm. des Filtrats werden pro 1 Milligrm. P_2O_5 mit 1 Cbcm. Molybdänlösung versetzt, nachdem ¼ des Volums an concentrirter Ammoniumnitratlösung zugefügt wurde. Nach 20 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird filtrirt und der Niederschlag, wie früher angegeben, weiter verarbeitet.

Bei Präcipitaten, Thomasschlacke (173) und Phosphatmehl waren die Resultate nach dieser Methode nicht befriedigend.

Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten.

Man löst je nach der Gleichförmigkeit des Superphosphats 5·10 oder 20 Grm. durch Erwärmen mit Salpetersäure, event. unter Behandlung eines schwerlöslichen Rückstandes mit Salzsäure und unter Eintragen von Kaliumchlorat zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen, bringt je nach der genommenen Menge auf 250, 500 oder 1000 Cbcm., mischt, filtrirt durch ein trockenes Filter, und bestimmt in einer 0·1 bis 0·2 Phosphorsäure enthaltenden Menge des Filtrats die Phosphorsäure.

Bei Anwendung von Kaliumchlorat und Salzsäure muss die abgenommene Menge wiederholt mit Salpetersäure fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salpetersäure und Wasser behandelt und die Lösung abfiltrirt werden. AHRENS.

Photographie. Das Licht veranlasst häufig chemische Processe, und zwar bewirkt es theils Vereinigungen (z. B. von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff) oder Trennungen (z. B. Salpetersäure zu Sauerstoff und sogenannte Untersalpetersäure) oder Veränderungen des Molecularzustandes (z. B. von weissem Phosphor in rothen Phosphor). Solche Vorgänge nennt man »photochemische Processe.«

Im Allgemeinen bezeichnet man die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen des Spectrums als »chemisch wirksame« oder »actinische« Strahlen, weil dieselben auf die Mehrzahl der untersuchten Substanzen am stärksten einwirken. Es giebt aber kein farbiges Licht, welches chemisch absolut unwirksam wäre; auf das äusserste Roth wirkt z. B. noch Bromsilber deutlich ein, auf Eosinsilber wirkt das gelbgrüne Licht stärker als das blaue oder violette ein, Cyanin in Lösungen wird am raschesten im Gelb und Orange zersetzt u. s. w.

Die Zersetzung von Verbindungen steht mit der Absorption des Lichtes derselben im engen Zusammenhange. Nur jene Lichtstrahlen verursachen die chemische Veränderung eines Körpers, welche von diesem Körper verschluckt werden. Absorbirt ein Medium Licht, so wird letzteres in eine andere Form von Energie umgewandelt und entweder Wärme erzeugt (»photothermische Absorption«) oder chemische Arbeit (»photochemische Absorption«) geleistet, oder es können auch elektrische Ströme entstehen, welche man »photoelektrische Ströme« nennt.

Manche durch Licht bewirkte Veränderungen werden durch die Wärme befördert, z. B. die Zersetzung von Chlorwasser oder eines Gemisches von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat, welches letztere bei 100° 185mal so viel

Quecksilberchlorür im Lichte ausscheidet, als bei 0° (EDER) und zwar zersetzt sich Quecksilberchlorid und Oxalsäure im Lichte nach der Gleichung:

$$2HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2HCl.$$

Manche durch Licht bewirkte Veränderung kann aber auch ausschliesslich durch entsprechend gesteigerte Wärme hervorgebracht werden, z. B. Reduktion von Goldchlorid und Silbernitrat auf Papier, Vereinigung von Cl + H, Zersetzung von Salpetersäure, Quecksilberoxyd etc. In anderen Fällen kann aber eine Temperaturerhöhung das Licht durchaus nicht ersetzen; z. B. verändert sich Chlor-, Jod- und Bromsilber selbst bei 0° im Lichte sehr deutlich unter Reduktion, während im Finstern selbst bei Rothgluth keine Zersetzung eintritt.

Geschichtliches. Die ersten Beobachtungen über die Kenntnisse der chemischen Wirkungen des Lichtes reichen wohl bis ins Alterthum zurück[1]. Genauere Untersuchungen liegen erst aus dem 18. Jahrhundert vor. BESTUSCHEFF entdeckte 1725 die Lichtempfindlichkeit der Eisensalze, nämlich die Reduction (Entfärbung) einer ätherischen Eisenchloridlösung an der Sonne.

Im Jahre 1727 beschäftigte sich der deutsche Arzt J. H. SCHULZE (* 1687, † 1744), Mitglied der Academia Caesarea Leopoldino-Carolina, mit Versuchen, den »BALDUIN'schen Phosphorus« (Leuchtstein) herzustellen. Bei diesen Versuchen musste Scheidewasser mit Kreide gesättigt werden. SCHULZE wollte die Wirkung eines Zusatzes von Silber zu dem hierbei benützten Scheidewasser untersuchen; er löste deshalb etwas Silber in Scheidewasser auf und goss dieses auf Kreide. Zufällig nahm er diese Arbeit an einem Fenster vor, in welches die Sonne stark hineinschien. Zu seiner Verwunderung bemerkte er, wie sich die Oberfläche des dem Lichte zugewendeten Theiles des kreidigen Bodensatzes dunkel färbte, während die dem Lichte abgewendete Seite unverändert blieb. SCHULZE verfolgte diese Erscheinung weiter, wies durch unzweifelhafte Experimente nach, dass diese Schwärzung durch das Licht und nicht durch die Wärme verursacht werde. Er fand, dass das erwähnte Gemisch am Sonnenlicht violettschwarz wird und überzeugte sich, dass diese Wirkung speciell dem Lichte und nicht der Wärme zukomme; als er die mit dem Gemisch gefüllte Flasche der dunklen Wärme eines Ofens aussetzte, färbte sie sich nämlich durchaus nicht dunkler. Um sich zu vergewissern, ob nur die unmittelbar vom Lichte getroffenen Stellen des silberhaltigen kreidigen Bodensatzes sich färbten, befestigte er einen Bindfaden an die Wand der Flasche und fand in der That, dass jene Stellen, von welchen der Faden das Licht abhielt, der Silberschlamm weiss geblieben war. Er klebte ferner Papier-Schablonen auf das Glas, in welche Worte und Sätze ausgeschnitten waren. Es dauerte nicht lange, so färbten sich im Sonnenlicht jene Stellen, welche nicht gegen Licht geschützt waren, dunkel und es zeichneten sich jene Worte und Sätze völlig genau im Schlamm ab.

Aus diesen Angaben geht unzweifelhaft hervor, dass SCHULZE nicht nur die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze schon 1727 vollständig kannte, sondern dieselbe auch benützte, um mittelst des Sonnenlichtes Schriftzüge zu copiren. Demnach muss SCHULZE, ein Deutscher, als der Erfinder der Photographie bezeichnet werden.

1802 veröffentlichte der berühmte WEDGWOOD eine bemerkenswerthe Arbeit

---

[1]) Vergl. EDER's Geschichte der Photographie im 1. Bande seines »Ausführlichen Handbuch der Photographie« (W. KNAPP in Halle a. S.).

über die Wiedergabe von Bildern durch das Licht. Hier folgen einige Zeilen dieser interessanten Denkschrift:

»Wenn man ein Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet, zeigt sich in der Dunkelheit keine Veränderung, aber am Lichte des Tages wechselt das Papier rasch an Farbe und wird nach längerer Einwirkung schwarz. Die Schnelligkeit der Einwirkung kommt der Intensität des Lichtes gleich, so dass man in der Sonne nur zwei oder drei Minuten braucht, während im zerstreuten Lichte mehrere Stunden erforderlich sind. Das Licht, welches durch ein rothes Glas kommt, hat eine unendlich geringere Wirkung als dasjenige, welches durch ein blaues oder violettes Glas gegangen ist.«

Von diesem Principe ausgehend, kopirte WEDGWOOD in der Sonne das Profil einer Person, deren Schatten auf sein empfindliches Papier fiel. Es gelang ihm aber nicht, die Gegenstände in der Dunkelkammer zu kopiren, während DAVY anknüpfend an WEDGWOOD's Versuche im selben Jahre so weit kam, die vergrösserten Bilder des Sonnenmikroskops zu fixiren. Das unbelichtete Silbernitrat wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Versuche, in der Camera obscura zu photographiren, misslangen.

Die Photographie in der Camera obscura erfand DAGUERRE und seine Methode wurde im Jahre 1839 bekannt gemacht.

Am 10. August 1839 wurde die bewundernswerthe Entdeckung: Bilder auf Silberplatten herzustellen, von der französischen Regierung der Gelehrten- und Künstlerwelt übergeben, nachdem der Staat eine lebenslängliche Pension von 6000 Franken DAGUERRE und von 4000 Franken an NIEPCE's Sohn bewilligt hatte.

Das ursprüngliche Verfahren DAGUERRE's bestand darin, dass man eine wohlpolirte silberplattirte Kupferplatte den Dämpfen von Jod aussetzte, wodurch sie sich mit einer äusserst zarten — nach DUMAS nicht mehr als $\frac{1}{10000}$ Millim. dicken — Jodsilberschicht bedeckte, welche in der Camera obscura das Bild empfing. Das unsichtbare Bild trat durch die Dämpfe von warmem Quecksilber deutlich hervor, indem sich das Quecksilber nur an den vom Lichte getroffenen Stellen niederschlug.

Die Photographieen DAGUERRE's wurden mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron fixirt, welches Salz HERSCHEL schon 1819 entdeckt und dessen auflösende Kraft für Chlorsilber bekannt gemacht hatte und welches HERSCHEL im Jahre 1839 speciell zum Zwecke des Fixirens der Chlorsilber-Papier-Bilder empfohlen hatte.

In der Photographie findet die Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen besonders hervorragende Verwendung.

Reines Silbernitrat ist sehr lichtbeständig. Dagegen schwärzt es sich bei Gegenwart von Staub, Fett etc. rasch im Lichte. Es schwärzt sich im Licht ferner: Silbernitratlösung mit Kreide angerührt (älteste Beobachtung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze von J. H. SCHULZE 1727), auf Papier (HELLOT im Jahre 1737), auf Seidenzeug (FULHAM 1794).

Chlorsilber färbt sich im Lichte rasch bräunlichviolett, und zwar besonders im violetten Theile des Sonnenspectrums, wie zuerst SCHEELE (1777) beobachtete, und zwar geschieht die Zersetzung sowohl in der Hitze als Kälte, in feuchter oder trockner Luft, in der TORICELLI'schen Leere.

Bei Gegenwart von Silbernitrat oder anderen Chlor bindenden Substanzen (wie Tannin, Gallussäure, Morphin etc.) geht die Schwärzung rascher vor sich. Die Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte ist eine Dissociationserscheinung. Es

spaltet sich Chlor ab, welches bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Salzsäure übergeht; dabei erleidet das trockene Chlorsilber einen Gewichtsverlust von 0·1 bis 0·2 Procent. Das im Lichte dunkel gefärbte Produkt enthält neben unverändertem Chlorsilber noch Silbersubchlorid, von der hypothetischen Formel Ag_2Cl; es lässt sich daraus mittelst Salpetersäure kein Silber ausziehen (Fischer, Riche, H. W. Vogel). Andere halten das gefärbte Chlorsilber für kein Subchlorid, sondern für Oxychlorid.

Bromsilber färbt sich im Lichte noch rascher dunkel als Chlorsilber; man nimmt die Bildung von Silbersubbromid (Ag_2Br) an.

Jodsilber ist sehr unempfindlich gegen Licht, wenn es mit überschüssigen löslichen Jodiden gefällt wird; dagegen sehr lichtempfindlich bei Gegenwart von Silbernitrat oder Jodabsorptionsmitteln, wie Tannin, Natriumsulfit etc.

Auf Silberplatten, welche Jod-, Brom- oder Chlordämpfen ausgesetzt sind, entsteht ein unsichtbares Lichtbild; an den belichteten Stellen condensiren sich Quecksilberdämpfe und das Bild wird sichtbar (Daguerreotypie).

Jodsilberschichten in Collodium oder auf Papier erhalten durch die Belichtung die Eigenschaft, pulveriges Silber in *statu nascendi*, welches aus Höllensteinlösung durch Eisenvitriol-, Pyrogallussäure-, Gallussäurelösung etc. gefällt wird, anzuziehen und dadurch das früher unsichtbare (latente) Lichtbild sichtbar zu machen (Hervorrufung, Entwickelung; Entwickelung durch Anziehung, physikalische Entwickelung). Jodsilbercollodium mit Eisenvitriolentwickelung ist vom Ultraviolett über bis zur Frauenhofer'schen Linie *G* im Sonnenspectrum hinaus empfindlich, Bromjodsilber bis zu *E* oder sogar *D*, Bromsilber steht zwischen beiden an Farbenempfindlichkeit in der Mitte. Bromsilber erhält durch kurze Belichtung die Eigenschaft, durch alkalisches Pyrogallol, Kaliumferrooxalat, ammoniakalisches Hydrochinon etc. reducirt zu werden (Entwickelung durch Reduktion, chemische Entwickelung). Die Entstehung des latenten Lichtbildes wird beschleunigt durch jod-, brom- oder chlorabsorbirende Substanzen, wie schwefligsaures Natron, Tannin, Ferrocyankalium etc., insbesondere aber Silbernitrat, welche Substanzen man als »chemische Sensibilisatoren« bezeichnet; bei Gegenwart gewisser Farbstoffe neben den »chemischen Sensibilisatoren« wird durch optische Absorption die Farbenempfindlichkeit erhöht. So z. B. erhöht Eosin oder noch mehr Erythrosin die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Gelb, Grün und Gelb sehr bedeutend; Cyanin vermehrt die Empfindlichkeit gegen orangerothes Licht.

Von photographischen Präparaten erreicht das in Gelatine fein vertheilte Bromsilber die höchste Empfindlichkeit (Bromsilbergelatine-Emulsion), so dass sogar Kerzenlicht in wenigen Sekunden ein starkes Lichtbild bewirkt; sämmtliche Lichtstrahlen von Infraroth bis Ultraviolett wirken ein; das Maximum liegt im Blau. Zur Entwickelung des bei kurzen Belichtungen entsprechenden unsichtbaren Lichtbildes dient Pyrogallol + Soda oder Kaliumferroxalat. Das bei der Belichtung entstehende Silbersubbromid (von der hypothetischen Formel Ag_2Br) wird durch alkalisches Pyrogallol reducirt (zu metallischem Ag), während das nicht belichtete Bromsilber unverändert bleibt.

Viele andere Silbersalze, namentlich die von organischen Säuren, schwärzen sich im Lichte, so das kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure, weinsaure, citronensaure, benzoësaure Silberoxyd, welche auch die Entwickelung eines schwachen Bildes mit Gallussäure und Silbernitrat oder alkalischem Pyrogallol gestatten.

Photographische Negativ-Aufnahme in der Camera. Wird mittelst

einer Sammellinse und mit Benutzung einer Camera obscura ein optisches Bild erzeugt und dasselbe auf einer lichtempfindlichen Platte in der Vereinigungsweite der Strahlen aufgefangen, so kann ein Lichtbild erzeugt werden. Man stellt in die Camera Photographien auf Glas, Papier, Celluloid etc. her, wobei man sich zur Erzeugung der Bilder eigener Linsen (»photographische Objective«) bedient, bei welchen die Brennweiten der am optisch hellsten Strahlen (z. B. gelb) und die photographisch am stärksten wirkende (z. B. blau) zur Vereinigung gebracht werden (achromatische Objective). Man combinirt z. B. gewöhnlich Crown- und Flintgläser oder verwendet in neuerer Zeit Barytflintgläser, oder dergl., welche sich durch besondere Durchsichtigkeit für photographisch wirksame Strahlen auszeichnen; mit Hilfe dieser neuen Glassorten (von SCHOTT in Jena) lassen sich die Farbenfehler der Objective besser corrigiren, und das sogen. »secundäre Spectrum« beseitigen; solche Objective nennt man (nach Prof. ABBÉ) »Apochromate« (vergl. EDER. »Ausführliches Handbuch der Photographie« 1890).

Das durch die Linsen in der Camera erzeugte Bild lässt man auf die photographische Platte einwirken und stellt zunächst ein photographisches Negativ auf einer durchsichtigen Unterlage her.

Negativ-Verfahren. a) Das nasse Collodiumverfahren: Man überzieht eine Platte mit Collodium, in welchem Jodcadmium, Jodammonium oder ein anderes in Aether-Alkohol leicht lösliches Jodsalz nebst ungefähr dem vierten Theile Bromsalz aufgelöst ist; sobald die Schicht erstarrt ist, taucht man die Platte in eine 10proc. Silbernitratlösung, wobei sich Jodbromsilber in der Schichte niederschlägt. Diese Platte wird noch nass (also mit anhängender Silbernitratlösung) dem Lichte in der Camera obscura ausgesetzt und durch Uebergiessen mit einer ungefähr 3—5proc. Eisenvitriollösung das unsichtbare Lichtbild entwickelt. Als Fixirer dient Cyankalium oder Natriumthiosulfat (Fixirnatron). — Die nassen Collodiumplatten sind ungefähr 5 bis 20mal unempfindlicher gegen Licht als Bromsilbergelatine. Man verwendet die ersteren deshalb gegenwärtig nicht mehr zu Portrait-Aufnahmen etc., sondern nur mehr zu Reproductionen von Zeichnungen etc., bei welchen es auf grosse Klarheit und Zartheit ankommt; in dieser Richtung ist das nasse Collodiumverfahren sehr leistungsfähig.

b) Das Bromsilbergelatine-Verfahren. Die Platten werden bei dem neueren Bromsilbergelatine-Verfahren mit Bromsilber überzogen, welches in Gelatine fein vertheilt ist (Bromsilberemulsion). Durch die Lichtwirkung entsteht Silbersubbromid, welches durch alkalisches Pyrogallol etc. rascher geschwärzt wird als das unveränderte Bromsilber und dadurch entsteht ein Lichtbild, dessen Partikeln aus metallischem Silber bestehen. Durch Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron, Fixirnatron) wird das unveränderte Bromsilber entfernt. Das so entstandene durchsichtige Bild ist negativ, d. h. alle Stellen, auf welche helles Licht gewirkt hat, erscheinen in dem erwähnten Bilde mehr oder weniger undurchsichtig oder schwarz, während die beschatteten (dunklen) Stellen im »negativen« Glasbilde durchsichtig und hell erscheinen.

Legt man das negative Glasbild auf ein mit Chlorsilber imprägnirtes Papier und setzt beide der Lichtwirkung aus, so vollzieht sich neuerdings ein photographischer Schwärzungsprocess, und es entsteht ein positives Lichtbild.

Herstellung der Bromsilbergelatine-Emulsion nach EDER's Methode [1]).

[1]) S. EDER's Photographie mit Bromsilbergelatine. 1889 (W. KNAPP in Halle).

Es werden 24 Grm. Bromkalium, 0·3 Grm. Jodkalium[1]), 35 Grm. Gelatine und 350 Cbcm. Wasser im Wasserbade gelöst und auf eine Temperatur von 40° gebracht. Andererseits löst man 30 Grm. Silbernitrat in 350 Cbcm. Wasser und fügt so lange Ammoniak hinzu, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag sich wieder auflöst. Man mischt bei rothem Licht beide Lösungen, digerirt im Wasserbade bei 35° durch ½ Stunde. Hierauf giesst man in eine flache Schale aus und lässt erstarren. Nach beiläufig 24 Stunden wird die Gallerte zerkleinert und in oftmals gewechseltem Wasser durch 1—2 Tage gewaschen, um die löslichen Salze (KNO_3, sowie überschüssiges KBr) zu entfernen. Hierauf schmilzt man im Wasserbade, überzieht (bei rothem Lichte) Glasplatten mit der Gelatine-Emulsion, welche man in horizontaler Lage erstarren lässt, worauf man sie trocknet. Solche Platten sind viele Monate hindurch haltbar. Derartige Bromsilbergelatineplatten sind insbesondere für Blau, Violett und Ultraviolett empfindlich; die Empfindlichkeit für grünes, gelbes oder rothes Licht ist gering, weshalb man die photographischen Operationen der Hervorrufung des Bildes bei rothem oder orangegelbem Lichte vornimmt.

Photographische Platten, welche auch für Gelb und Grün, eventuell auch bei Roth empfindlich gemacht werden, nennt man orthochromatische oder farbenempfindliche Platten, welche besonders bei Gemäldereproductionen von Werth sind. Die Bromsilberemulsionen können durch Zusatz einer kleinen Menge von gewissen Farbstoffen für einzelne Farben besonders empfindlich gemacht werden, die Steigerung der Empfindlichkeit gegen gewisse Spectral-Farben hängt innig zusammen mit der Absorption des farbstoffhaltigen Bromsilbers. Als Farben-Sensibilation für gelbes und grünes Licht empfehlen sich besonders Eosinfarbstoffe und Chinolinroth, für Roth Cyanin. Man badet z. B. die Bromsilberplatte in einer Lösung von 1 Thl. Erythrosin in 30000—50000 Thle. Wasser.

Als Sensibilisator für Bromsilbergelatineplatten gegen grünes und gelbes Licht ist auch empfehlenswert eine ammoniakalische Lösung von Eosinsilber, worin man die Bromsilbergelatinplatten durch 1 bis 2 Minuten in Schalen badet (bei dunkelrothem Lichte) und dann in völliger Finsterniss an der Luft aufrecht stehend trocknen lässt. Man mischt zu diesem Zwecke 25 Cbcm. Esoinlösung (1 : 1000), 1 Cbcm. Silbernitratlösung (1 : 80), 8 Tropfen Ammoniak und 75 Cbcm Wasser. Für orangefarbiges Licht müssen die Platten mit Erythrosin (Tetrajodfluorescein) anstatt Eosin (Tetrabromfluorescein) sensibilisirt werden, welches nach Eder die Empfindlichkeit weiter gegen Gelb und Orange im Spectrum rückt; es ist die Anwendung eines Lichtfilters aus Kaliumbichromatlösung oder gelbem Glase vor dem Objective am Platze, um das blaue Licht zu dämpfen.

Die Belichtung der Bromsilbergelatine-Platten schwankt von Bruchtheilen einer Sekunde bis zu mehreren Stunden. Die gewöhnlichen »Momentphotographien« sind in der Regel mit einer Beleuchtungszeit von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{50}$ Sekunde hergestellt.

Als Hervorrufung dient entweder Kaliumferrooxalat, Pyrogallol + Alkali oder Hydrochinon + Alkali, sowie Pyrocatechin, Hydroxylamin und Eikonogen (= amido-β-naphtol-β-monosulfosaures Natrium) in alkalischen Lösungen.

I. Eisenoxalat-Entwickler. Man löst:

A. 1 Thl. Kaliumoxalat (neutrales) in 3 Thln. Wasser.

B. 1 Thl. Eisenvitriol in 3 Thln. Wasser und säuert mit Schwefelsäure an.

---

[1]) Dieser Zusatz ist nicht unbedingt erforderlich, erweist sich jedoch als günstig für die Empfindlichkeit.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man 1 Vol. B mit 3 Vol. A, wobei sich eine rothgelbe Lösung von Kaliumferrooxalat bildet.

II. Pyrogallol-Entwickler. Als Beispiel eines solchen mag folgende Vorschrift dienen:

A. 100 Grm. neutrales schwefligsaures Natron (krystallisirt), 500 Grm. destillirtes Wasser, 14 Grm. Pyrogallol und 5 bis 10 Tropfen Schwefelsäure.

B. 50 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, chemisch rein, 500 Grm. destillirtes Wasser.

Man mischt 20 Cbcm. Sodalösung, 20 Cbcm. Pyrogallollösung und nur 20 Cbcm. Wasser.

III. In neuerer Zeit wird auch Hydrochinon verwendet z. B.:

A. 10 Grm. Hydrochinon, 40 Grm. Natriumsulfit, 400 Cbcm. Wasser.

B. 1 Thl. Pottasche in 10 Thle. Wasser. Vor dem Gebrauche mischt man 2 Vol. von A mit 1 Vol. von B.

Zum Fixiren der Negative dient eine Lösung von Natriumthiosulfat-Fixirnatron, unterschwefligsaures Natron in Wasser (1:4).

Das Bromsilber löst sich (unter Bildung eines Doppelsalzes von Natrium-Silberthiosulfat) im Fixirbade auf, nach der Gleichung:

$$3 Na_2S_2O_3 + 2 AgBr = Ag_2S_2O_3 \cdot 2 Na_2S_2O_3 + 2 NaBr.$$

Zu schwache Negative können durch Behandlung mit Quecksilberchlorid und darauffolgende Behandlung mit Ammoniak oder Natriumsulfit intensiver gemacht werden (sogen. »Verstärkung«).

Es bildet sich auf dem Silberniederschlage des Negativs durch die Einwirkung der Quecksilberchloridlösung ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür nach der Gleichung $2 Ag + 2 HgCl_2 = 2 AgCl + Hg_2Cl_2$. Der letztere wird durch die darauffolgende Behandlung mit Ammoniak[1]) oder Natriumsulfit[2]) bekanntlich geschwärzt, wodurch die Deckkraft des Niederschlages steigt.

Uebermässig kräftige Negative können durch Behandlung mit Cyankaliumlösung oder einer Mischung von Ferridcyankalium und Natriumthiosulfat abgeschwächt werden. Bei der letztgenannten Reaction bildet sich nach der Gleichung $2 K_6Fe_2Cy_{12} + 4 Ag = 3 K_4FeCy_6 + Ag_4FeCy_6$. Ferrocyansilber, welches von dem gleichzeitig anwesenden Natriumthiosulfat aufgelöst wird, wodurch das Silberbild geschwächt wird.

Die fertigen Negative werden lackirt[3]), um sie vor dem Einflusse der Feuchtigkeit und vor Verletzung zu schützen.

Herstellung von positiven Papierbildern. Man tränkt Papier mit Koch-

---

[1]) Es bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorür Dimercurammoniumchlorid nach der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2 NH_3 = NH_2 \cdot Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

[2]) Sehr gut gelingt die Verstärkung, wenn man das nach dem Fixiren bestens gewaschene Negativ in ein Bad von 2 Grm. Quecksilberchlorid, 2 Grm. Bromkalium und 100 Cbcm. Wasser bringt; das metallische Silberbild wird nach der Gleichung $2 Ag + 2 HgBr_2 = 2 AgBr + Hg_2Br_2$ in ein weisses, dichtes Bild, bestehend aus Bromsilber und Quecksilberbromür übergeführt. Die darauffolgende Behandlung mit Natriumsulfitlösung (1:5) reducirt das letztere zu fein verteiltem metallischem schwarzem Quecksilber, welches die Deckkraft des Negativs steigert.

[3]) Zur Herstellung von sogen. »Negativlack« löst man 150 Thle. ungebleichten Schellack, 18 Thle. Sandarac und 1 Thl. Ricinusöl in 1000 Thle. Alkohol, oder: 167 Thle. Sandarac, 30 Thle. Ricinusöl, 17 Thle. Kampfer, 8 Grm. venetianischen Terpentin 1 Liter Alkohol. Die Platten werden schwach angewärmt und der Lack aufgetragen.

salz und dann mit Silbernitratlösung, worauf dieses »Chlorsilberpapier« lichtempfindlich ist und glanzlose photographische Copien liefert.

Silbercopien auf Eiweisspapier geben glänzende und zartere Bilder und werden gewöhnlich verwendet. Zu ihrer Darstellung wird das mit chlornatriumhaltigem Eiweiss überzogene Papier auf einer Lösung von Silbernitrat (1 : 10) oberflächlich schwimmen gelassen (2—3 Minuten lang), dann in der Dunkelkammer zum Trocknen aufgehängt; es ist dann mehrere Tage lang haltbar.

Es bildet sich in der Schichte neben Chlorsilber auch Silberalbuminat, welche Substanzen neben dem gleichzeitig gegenwärtigen Silbernitrat im Lichte sich kräftig schwärzen (Ausscheidung von metallischem Silber). Man presst also dieses Papier mit der Glasnegative in einem Rahmen (»Copirrahmen«) zusammen und lässt das Licht durch das Negativ auf das empfindliche Papier fallen, bis ein kräftiges Lichtbild entsteht.

Würde man die so erhaltenen positiven Papierbilder sofort fixiren, so wäre der Farbenton unschön gelbbraun. Deshalb behandelt man dieselben zunächst in einer verdünnten, neutralen Goldlösung unter Zusatz von Natriumacetat oder Borax [1]), worauf man in Natriumthiosulfat fixirt, gut wäscht und eventuell die Bilder mit Stärkekleister auf Carton klebt.

Beim Vergolden (Tonen oder Schönen) der Silberpapier-Copien geht das Silberbild in ein Goldbild über:

$$AuCl_3 + 3Ag = 3AgCl + Au.$$

Dieses ist nicht nur schöner im Tone (violettschwarz), sondern auch haltbarer als das Silberbild. Man kann auch Platin- oder Iridiumsalze zum »Tonen« der Silbercopien verwenden; dadurch entsteht ein grauschwarzer Farbenton, welche für manche Zwecke besser zusagt als der violettschwarze Ton der Vergoldung. Man verwendet das Platinbad besonders bei glanzlosen Salzpapieren oder Arrowroot- oder Algein-Papier, das ist Papier, welches mit dem Absud von isländischem Moos in etwas Kochsalz überzogen, und mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung sensibilisirt wurde. Die Copien werden auf einer Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 : 500) verplatinirt und dann in Fixirnatron fixirt. Das Platinbad wirkt nach der Gleichung

$$PtCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Pt$$

auf das Silberbild, während Platinchlorid verhältnissmässig weniger Platin ausscheidet, weil es sich mit dem Silber nach der Gleichung

$$PtCl_4 + 4Ag = 4AgCl + Pt$$

umsetzt; deshalb nehmen die Bilder im ersteren Bade relativ mehr Platin auf und werden dunkler.

Ausserdem stehen noch Papiere in Verwendung, welche mit einer Emulsion von Chlorsilber nebst Silbercitrat oder anderen Silbersalzen überzogen sind; als Bindemittel dient Collodium oder Gelatine. Dieselben führen den Namen »Aristopapier«.

---

[1]) Man mischt 2 Cbcm. Chlorgoldlösung (1 : 50) mit 100 Cbcm. Boraxlösung (1 : 500), das Bad kann sofort nach seiner Mischung benutzt werden. In diesem Goldbade schlägt sich auf dem Silberbilde metallisches Gold nieder, so dass das Silberbild grösstentheils durch Gold substituirt wird. Die Farbe wird dadurch warm braun bis violett oder blauschwarz, zugleich steigt die Haltbarkeit, obschon auch die vergoldeten Bilder dem Vergilben unterworfen sind.

[2]) EDER's Jahrbuch f. Photographie Reproductionstechnik für das Jahr 1890, pag. 333.

Copirverfahren mit Eisensalzen.

Die meisten Eisenoxydsalze (Ferrisalze) gehen bei Anwesenheit organischer Substanzen im Lichte in Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) über. Eisenchlorid ist für sich lichtbeständig, bei Anwesenheit von Alkohol, Aether, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. wird es im Sonnenlichte zu Chlorür reducirt. Namentlich wässrige Lösungen von Eisenchlorid und Oxalsäure verändern sich im Lichte sehr rasch, indem sich neben Eisenchlorür Kohlensäure bildet, welche gasfömig entweicht:

$$(Fe_2\,Cl_6 + C_2O_4H_2 = 2\,Fe\,Cl_2 + 2\,HCl + 2\,CO_2);$$

die Menge des im Lichte entwickelten Gases kann als Maasstab für die Intensität der Lichtquelle dienen (MARCHAND's Photometer); es wirkt hierbei besonders das blaue und violette Licht ein.

Sehr lichtempfindlich ist auch das oxalsaure, weinsaure und citronensaure Eisenoxyd, welche in der Photographie verwendet werden, z. B. zersetzt sich das Ferrioxalat im Lichte unter Entwicklung von Kohlensäure nach der Gleichung: $Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,Fe\,C_2O_4 + 2\,CO_2$. Gelöstes Ferridcyankalium bildet im Lichte Berlinerblau, Ferrocyankalium und Blausäure. Nitroprussidnatrium lässt im Lichte (proportional mit dessen Intensität) Berlinerblau fallen. Berlinerblau bleicht im Sonnenlichte (auch im Vacuum) unter Verlust von Cyan oder Cyanwasserstoff aus, wird aber im Dunklen unter Aufnahme von Sauerstoff wieder blau.

Uransalze verhalten sich im Lichte den Eisensalzen annähernd analog und können zu photographischen Processen verwendet werden.

In der Photographie werden insbesondere Ferrioxalat und -citrat verwendet.

Cyanotypien oder Lichtblaudrucke erhält man, wenn man Papier mit einer Mischung von 10 Thln. Ammoniumferridcitrat, 8 Thle. Ferridcyankalium und 80 Thle. Wasser bestreicht und im Finstern (oder bei Kerzenlicht) trocknet. Das Papier wird im Lichte blau, weil das Ferridcitrat im Lichte zu Ferrosalz reducirt wird, welches mit Ferridcyankalium Berlinerblau giebt. Diese Blaudrucke werden durch blosses Auswaschen mit Wasser fixirt und dienen häufig zum Copiren von Plänen oder Zeichnungen, welche auf transparentem Papier hergestellt sind (sogen. »Lichtpausen«). Die Linien der Zeichnung erscheinen weiss auf blauem Grunde.

Belichtet man ein mit Ferridcitrat (neben Eisenchlorid) und Gummiarabicum bestrichenes Papier unter einer Zeichnung, so bildet sich im Lichte Ferrocitrat; beim Behandeln mit gelbem Blutlaugensalz bildet das unverändert Ferrisalz sofort Berlinerblau, während die Ferrosalze einen weissen Niederschlag geben, den man mit Salzsäure entfernt; diese Lichtpausen haben blaue Linien auf weissem Grunde (PELLET's Gummi-Eisen-Verfahren[1]).

Der Platindruck oder die Platinotypie beruht darauf, dass das Ferridoxalat und dessen Doppelsalze im Lichte zu Ferrosalzen reducirt werden, welche unter gewissen Umständen metallisches Platin als Platinsalze ausscheiden.

Die gewöhnliche Art der Platinotypie besteht darin, dass man Papier mit einer Mischung von Ferridoxalat und Kaliumplatinchlorür überzieht und unter einem Glasnegativ belichtet. Das im Lichte entstehende Ferrooxalat wirkt sehr langsam reducirend auf das Platinsalz nach der Gleichung:

$$6FeC_2O_4 + 3(PtCl_2 \cdot 2KCl) = Pt_3 + 2Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 6KCl.$$

[1]) S. EDER's Ausführl. Handbuch der Photogr., 3. Band.

Es entsteht ein schwaches Bild; übergiesst man dieses mit einer heissen Lösung von Kaliumoxalat, so tritt sofortige kräftige Reduction des Platins an den belichteten Stellen ein. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Kaliumoxalat mit dem (im Lichte entstandenen) Ferrooxalat ein sehr kräftig reducirend wirkendes Doppelsalz bildet, welches Platinsalze etc. viel kräftiger reducirt, als es das Ferrooxalat an und für sich vermag. Diese Art des Platindruckes nennt man die »Platinotypie mit Hervorrufung«; die Bilder besitzen einen schönen, schwarzen Farbenton (Platinmohr) und sind ausserordentlich haltbar.

Man kann die »Hervorrufung« der Platinotypien umgehen, wenn man auf das lichtempfindliche Papier neben Eisenoxalat und Kaliumplatinchlorür direkt Kalium- oder Natriumoxalat bringt, wobei schon während des Copirens der Platinmohr im Bilde ausfällt, und es ist das nachträgliche Behandeln mit heisser Kaliumoxalatlösung überflüssig; jedoch ist die Schönheit der auf diesem Wege hergestellten Platinotypie im Allgemeinen geringer, als die nach der erstgenannten Methode erzeugten.

Der Anilindruck beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines mit Kaliumbichromat und Phosphorsäure übergezogenen Papiers, welches durch Lichtwirkung Chromoxydsalz unter Entwicklung von Sauerstoff bildet, nach der Gleichung:

$$3K_2Cr_2O_7 + 8H_3PO_4 = 3Cr_2(PO_4)_2 + 2K_3PO_4 + 12H_2O + 9O.$$

Lässt man darauf Anilindampf einwirken, so bildet sich an den nicht belichteten chromsäurehaltigen Stellen durch Oxydation ein dunkles Anilinviolett, während die im Lichte reducirten Stellen nicht gefärbt werden. Diese Methode giebt somit nach einer Zeichnung direkte Lichtpausen (violette Linien auf weissem Grund).

Das photographische Einstaubverfahren einschliesslich der Emailphotographie beruht auf der Reaction der klebrigen Gemische von Zucker, Honig, Gummi etc. mit Bichromaten, welche im Lichte (unter Bildung von Chromoxyd) ihre Hygroskopicität und die damit verbundene Klebrigkeit verlieren. Staubt man auf solche belichtete Schichten mit fein gepulvertem Graphit Emailpulver für Schmelzfarbenbilder auf Porcellan etc., so haften dieselben nur auf den klebrigen (vom Lichte nicht getroffenen Stellen). Ein solches Gemisch ist z. B. eine Lösung von 2 Grm. Kaliumbichromat, $1\frac{1}{2}$ Grm. Gummi arabicum, 3 Grm. Honig und 100 Cbcm. Wasser. Uebergiesst man die Staubbilder mit Collodium und legt sie in Wasser, so adhärirt das Einstaubbild auf der Collodiumhaut, während die unveränderte Chromatmischung sich auflöst; das am Collodium befindliche Bild kann, falls geeignete Emailfarben verwendet wurden, auf Porcellan oder Glas eingebrannt werden.

Photomechanische Druckmethoden. Dieselben beruhen grösstentheils auf der Lichtempfindlichkeit einer Mischung von Leim, Gummi, Eiweiss und ähnlichen Substanzen mit Bichromaten. Im Lichte bräunen sich diese Gemische unter Bildung von braunem, sogenanntem chromsaurem Chromoxyd und zugleich tritt Unlöslichkeit des Leimes, Gummis etc. ein.

Das Kaliumbichromat wird bei Gegenwart von organischen Substanzen zunächst nach der Gleichung

$$3K_2Cr_2O_7 = 3K_2CrO_4 + CrO_3 \cdot Cr_2O_3 + O_3$$

zersetzt, wobei der Sauerstoff die organische Substanz oxydirt; bei andauernder Belichtung entsteht Chromoxyd (Cr_2O_3). Da der Leim bei Gegenwart von Chromoxyd unlöslich wird, so erklärt es sich, dass Chromat-Leim im Licht seine Löslichkeit verliert.

Diese Mischungen sind am lichtempfindlichsten in lufttrockenem Zustande. Eine solche lichtempfindliche Schicht erhält man z. B., wenn man 30 Grm. Gelatine und 6 Grm. Kaliumbichromat in 300 Cbcm. Wasser löst, auf Glas oder eine andere Unterlage aufträgt und trocknet. Die Lichtempfindlichkeit ist grösser als vom Chlorsilber. Die belichteten Stellen werden unlöslich, während die nicht belichteten unveränderte Gelatine enthalten und in kaltem Wasser aufquellen, während sie sich in heissem Wasser lösen.

Darauf beruht der Lichtdruck. Die belichtete Chromgelatineplatte wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, mit hygroskopischen Substanzen bestrichen (z. B. einer Lösung von Glycerin, Natriumthiosulfat und Ammoniak) und mit fetter Druckerschwärze eingewalzt, worauf nur die belichteten Stellen (welche keine Feuchtigkeit aufnahmen) die fette Farbe annehmen, nicht aber die unveränderten, welche Wasser (bezw. hygroskopische Substanzen) in sich schliessen. Man kann dann von einer solchen Platte durch Auflegen von Papier in einer Presse Drucke erhalten.

Bei der Photolithographie wird das fette Bild auf Stein übertragen und der Stein, nach der Art gewöhnlicher Lithographien, durch Aetzen mit Gummi arabicum und Salpetersäure druckfertig gemacht. Bei der Heliogravure wird ein Bild mittelst Chromgelatine auf Kupfer hergestellt und dann mit Eisenchlorid geätzt. Man druckt die Bilder in einer Kupferdruckpresse[1]).

Die Photozinkotypie liefert in Zink geätzte Druckplatten, welche als Ersatz für Holzschnitt verwendet werden. Hierfür wird ein Bild auf Chromgelatine (auf Papier) erzeugt, mit Wasser behandelt und mit fetter Farbe in der erwähnten Weise entwickelt. Man zieht das fette Bild mit der Zinkplatte durch eine Presse und behandelt (nach Vornahme einiger Zwischenoperationen, welche das fette Bild widerstandsfähiger gegen Säuren machen) mittelst Salpetersäure. Dadurch entsteht ein erhabenes Bild, von welchem in der Buchdruckpresse (ähnlich wie von Lettern oder Holzschnitten) viele Abdrücke gemacht werden können.

Die Ausübung dieser Methoden gehört zu den schwierigsten Arbeiten der photographischen Drucktechnik.

Photographische Metallätzungen werden auch mittelst des Asphaltverfahrens hergestellt: Man löst syrischen Asphalt in Benzol und überzieht die Metallplatte mit einer ganz dünnen Schicht desselben. Nach dem Trocknen wird die Asphaltschicht unter einem Negativ in der Sonne beiläufig während einer halben Stunde belichtet, wodurch der Asphalt unlöslich wird und das Lichtbild mittelst Terpentinöl entwickelt werden kann. Der zurückbleibende unlösliche Asphalt bildet einen sehr widerstandsfähigen Aetzgrund, mittelst welchem das Bild durch Anwendung von Salpetersäure in Zink oder dergl. geätzt werden kann.

Um Photozinkotypien in Halbtonmanier in der Buchdruckpresse drucken zu können, zerlegt man gleich bei der Herstellung des photographischen Negativs in der Camera das Halbtonbild in Punkte und Striche, indem man eine Glasplatte, welche mit einem feinen regelmässig gekreuzten Liniennetz (Roste) überzogen ist, unmittelbar vor die lichtempfindliche Platte bringt, so dass das Bild des Gegenstandes dieses Netz passiren muss. Solche Photozinkotypien erscheinen bei genauer Betrachtung netzartig von Punkten und Linien durchsetzt; man nennt dieses Verfahren die »Autotypie«.

---

[1]) Vergl. Ehler: Jahrbuch f. Photographie u. Reproductionstechnik für 1888, pag. 494, und für 1889, pag. 454.

Photogalvanographie. Die Combination von Photographie und Galvanoplastik versuchte zuerst FIZEAU (1841), indem er ein Daguerreotyp mit einer galvanischen Kupferschicht überzog und so eine Platte erhielt, welche zum Abdruck geeignet war und in groben Umrissen das Original wiedergab, welches Verfahren BEUVIÈRE (1850) mit wenig Glück weiter ausarbeitete. Die Erfindung der Photogalvanographie nach photographischen Leim-Reliefs, welche sich als ausserordentlich belangreich erwies, machte PRETSCH 1855, indem er ein Gemenge von Leim und Kaliumbichromat belichtet, mit kaltem Wasser behandelte, wodurch die nicht vom Licht getroffenen Stellen anquollen und so ein Relief gaben, welches galvanoplastisch abgeformt wurde. Diese Methode wurde später wesentlich vervollkommnet.

Schliesslich noch Einiges über die Photographie in natürlichen Farben (Photochromie).

Die erste Andeutung hierüber machte SENNEBIER 1782, indem er die Beobachtung mittheilte, dass das Chlorsilber im Violett mehr einen Stich ins Blaue, gegen Roth zu aber hellere Nuancen annehme. Genau und deutlich beschrieb aber erst SEEBECK 1810 die Eigenschaft des Chlorsilbers, sich im Spectrum derartig zu verändern, dass es Farbennuancen annimmt, welche jenen Spectralfarben ähnlich sind, von welchen es getroffen wurde.

Sir JOHN HERSCHEL machte weitere Beobachtungen in dieser Richtung; er bemerkte im Februar 1840, dass ein mit Chlorsilber bereitetes und im Sonnenlichte violett angelaufenes Papier unter dem Einflusse der Strahlen des Spectrums im Rothen, Grünen und Blauen analoge Farben annahm.

Weisses, unzersetztes Chlorsilber ist nicht fähig die Farben des Spectrums wiederzugeben, sondern nur Chlorsilber, welches der Einwirkung reducirender Substanzen ausgesetzt ist (z. B. von Zinnchlorür). CAREY LEA nennt diese Art des »Silbersubchlorides« das »Photochlorid des Silbers«; es entsteht auch, wenn man Hypochlorit auf frei vertheiltes metallisches Silber wirken lässt oder Chlorsilber in Ammoniak löst und mit einer bestimmten Menge Eisenvitriol versetzt, wobei sich das »Photochlorid« als lebhaft röthlich gefärbter Niederschlag ausscheidet; derselbe nimmt im farbigen Lichte die entsprechende Färbung an.

EDMUND BECQUEREL (1847, 1848 und 1855) — bereitete seine empfindliche Schicht, indem er eine polirte Silberplatte in die Lösung eines Metallchlorids oder in Chlorwasser tauchte; es bildet sich eine violette Schicht von Silbersubchlorid, welche unter dem Einflusse farbiger Gläser oder des Spectrums den empfangenen Eindruck annimmt und so lange festhält, als man eine nachfolgende Lichteinwirkung vermeidet.

NIEPCE DE ST. VICTOR 1851—1866 und nach ihm POITEVIN, ZENKER und SAINT-FLORENT (1874) haben viele Versuche gemacht, sowohl um die Methode BECQUEREL's zu vervollkommnen, als auch um diese Farben in dauernder Weise zu fixiren. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, die Photochromien (wenn auch nur annähernd) zu fixiren, da die gewöhnlichen Fixirmittel das farbige Bild zerstören.

Um ein Beispiel zu geben, wie man Photographien in natürlichen Farben herstellt, sei die Methode von VALLOT angegeben: Man lässt dickes Papier durch 3 Minuten auf einer Kochsalzlösung (1:5) schwimmen, trocknet es und silbert es durch 5 Minuten auf einem Silbernitrat-Bade (1:10), worauf man es 10 Minuten lang in Wasser wäscht und zur Entfernung aller Spuren überschüssigen Silbernitrates durch 5 Minuten in Kochsalzlösung (1:5) badet, worauf wieder kurze

Zeit gewaschen wird. Das violette, farbenempfindliche Silbersubchlorid wird gebildet durch Aussetzen des Papieres ans Licht, in einem Bade von 500 Grm. Wasser, 20 Grm. Zinnchlorürlösung (aus: 100 Grm. Wasser, 3 Grm. Zinnchlorür und 10 Tropfen Schwefelsäure). Wenn das Chlorsilber eine tief violette Farbe angenommen hat, wird das Papier durch 5 Minuten gewaschen, getrocknet, dann in ein Bad von gleichen Theilen 5 proc. Kaliumbichromat und gesättigter Kupfervitriollösung getaucht und wieder getrocknet. Diese oxydirend wirkende Mischung begünstigt, wie bereits POITEVIN angegeben hatte, die Entstehung der Photochromie. Nach dem Trocknen giebt das Papier im Sonnenlichte unter farbigen Gläsern in ungefär einer Stunde die Farben wieder. Badet man die Bilder in verdünnter Schwefelsäure (1:5), so werden die Farben brillanter; zu lange Einwirkung zerstört die Farben wieder. Diese farbigen Lichtbilder verschwinden allmählich im Lichte und werden dunkel.

Mikrophotographie, auch Megatypie oder Mikrographie genannt, ist die Herstellung photographischer Bilder, welche die Vergrösserungen mikroskopischer Präparate darstellen.

Die ersten brauchbaren Mikrophotographien lieferte DONNÉ, welche er auf Daguerreotypplatten nach naturhistorischen Präparaten mittelst eines Mikroskopes photographirt hatte. Im Jahre 1845 veröffentlichte er in Verbindung mit LÉON FOUCAULT einen Atlas der Flüssigkeiten des Organismus, dessen Abbildungen nach Daguerreotypplatten gestochen waren. Später wurde die Mikrophotographie häufig verwendet, und zwar entweder, um ein Hilfsmittel für den Zeichner zu bilden oder um als solche als Gegenstand des Studiums oder zum Zwecke der Illustration zu dienen.

Zu mikro-photographischen Arbeiten bedarf man eines Mikroskopes und einer photographischen Camera. In der Regel wird das Mikroskop wagerecht gelegt und das vergrösserte Bild in eine gleichfalls horizontale Camera entworfen.

Das Licht fällt direkt auf die Unterseite des Objectes, wobei die Lichtquelle in der Verlängerung der Achse des Tubus sich befindet. Das im Mikroskope vergrösserte Bild wird auf der matten Scheibe (Visirscheibe) einer photographischen Camera aufgefangen und durch Verschieben des Mikroskop-Objektives oder der Visirscheibe scharf eingestellt. Zum präcisen Einstellen empfiehlt es sich, die ungeschliffene Glasplatte gegen eine durchsichtige polirte Glastafel umzutauschen, in welche ein feines Linienkreuz eingeritzt ist; dieses wird mit einer Loupe scharf eingestellt und das mikroskopische Bild damit zum Coincidiren gebracht.

Die Visirscheibe wird dann entfernt und genau an deren Stelle eine lichtempfindliche Platte gebracht, auf welcher sich das Bild photographisch abbildet.

Spectrumphotographie.

Die zur Spectralphotographie dienenden Apparate nennt man »Spectrographen«. Dieselben schliessen sich den zur optischen Beobachtung dienenden Spectralapparaten an und sind mit einer photographischen Camera combinirt.

Es ist bemerkenswerth, dass Apparate mit Glaslinsen und Glasprismen zur Photographie des Ultraviolett wenig geeignet sind, weil das Glas mehr oder weniger Ultraviolett absorbirt und deshalb z. B. das Sonnenspectrum mit Leichtflintprismen nur bis zur FRAUENHOFER'schen Linie N oder O (entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 358$ bis 344 Milliontel Millimeter) photographirt werden kann. Mit schwerem Flintglas reicht die Wirkung nicht einmal bis gegen die FRAUENHOFER'sche Linie H, und wird das Ultraviolett fast ganz verschluckt. Am besten

eignen sich Prismen von Quarz (weniger günstig ist Kalkspat), weil dieser Körper das ganze Ultraviolett ungeschwächt hindurchlässt. Ein einfaches, senkrecht zur Achse geschnittenes Quarzprisma giebt die Linien des Spectrums doppelt, trotzdem die Strahlen den theoretisch richtigen Gang haben. Dieses Uebel ist eine Folge der Doppelbrechung des Quarzes. Nach CORNU beseitigt man diesen Fehler, indem man jedes 60gradige Prisma aus zwei Hälften von je 30gradigen Prismen zusammensetzt, wovon das eine aus rechts-, das andere aus linksdrehendem Quarze (Bergkrystall) zusammengesetzt ist. Als Mittel zum Zusammenkleben der Prismenhälften ist dickes Clycerin zu verwenden, da Canadabalsam, sowie alle Harze, zu viel Ultraviolett absorbirt und deshalb die Prismen zum Photographiren des äussersten Ultraviolett unbrauchbar machen würde. Glycerin besitzt ein minimales Absorptionsvermögen für Ultraviolett und ist deshalb vorzuziehen. CORNU in Paris achromatisirte die Linsen des Apparates durch Combination von Quarz mit farblosem Flussspat und stellte hiermit sein bekanntes Normalspectrum der Sonne her.

Bei allen diesen Spectrographen passirt das Licht einen engen Spalt in einem Collimatorrohr, welches eine Sammellinse enthält, in deren Brennpunkt sich der Spalt befindet; das Licht fällt von hier auf das Prisma (oder ein System von mehreren Prismen), und das erzeugte Spectrum wird von einem photographischen Objektive auf eine in einer photographischen Camera befindliche empfindliche Platte geworfen und photographirt.

Zum Einstellen des Apparates für ultraviolette Strahlen leistet eine Uranglasplatte gute Dienste, indem die sonst unsichtbaren ultravioletten Strahlen ein leuchtendes Fluorescenzbild geben; dieses steht an Deutlichkeit allerdings dem photographischen Spectrum nach, giebt jedoch rasch einen guten Ueberblick.

Das Diffractionsspectrum (Beugungsspectrum oder Gitterspectrum) ist von besonderer Bedeutung für die Spectralphotographie. Es entsteht, wenn das Licht auf einen Metallspiegel fällt, in welchen zahlreiche Linien eingeritzt sind. Das Diffractionsspectrum hat vor dem Brechungsspectrum (mittelst des Prismas) den Vorzug, dass die Ablenkung der Strahlen der Wellenlänge proportional ist, während beim prismatischen Spectrum die stärker brechbaren Strahlen eine verhältnissmässig stärkere Ablenkung erfahren, als die schwächer brechbaren, so dass das blaue Ende des Spectrums gegenüber dem rothen ungewöhnlich in die Breite gezogen erscheint. ROWLAND ist es gelungen, auf einem metallischen Concavspiegel ein Gitter einzuritzen. Man bringt den Spalt des Spectralapparates in den Brennpunkt des Concav-Gitterspiegels; das entstehende Diffractionsspectrum mit dem Concav-Gitter hat den Vorzug, frei von Absorptionseinflüssen zu sein. Durchsichtige Medien absorbiren, wie bereits oben erwähnt wurde, verschiedene Theile das Spectrums im ungleichen Grade, z. B. Glas das Ultraviolett, Wasser einen Theil des Infrarot; dadurch sind die Helligkeits- Wärme- und chemischen Wirkungen des Brechungsspectrums wesentlich beeinflusst. Das Diffractionsspectrum dient deshalb als »typisches« Spectrum.

Die Photographie des Spectrum ist von höchster Bedeutung sowohl für das Studium lichtschwacher als lichtstarker Emissionsspectra (Funkenspectrum der Metalle, Emissionsspectrum schwach leuchtender Flammen von[1]), GEISSLER'schen

[1]) S. EDER, Ueber das Emissionsspectrum brennender, schwach leuchtender Kohlenwasserstoffe und der Oxyhydrogenflamme (Denkschriften d. Kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien 1890).

Röhren etc.) und ist das einzige sichere Mittel, das ultraviolette Spectrum zu untersuchen.

H. W. VOGEL photographirte das Spectrum des Wasserstoffs in GEISSLER'schen Röhren, HASSELBERG das des Stickstoffs, sowie das Absorptionsspectrum von Joddämpfen etc. Mit der Photographie des Wasserstoffspectrums, sowohl mit Quarz- als Diffractionsspectrographen, erzielt V. SCHUMANN die hervorragendsten Resultate. Das Spectrum der nichtleuchtenden Flamme des BUNSEN'schen Gasbrenners (sogenantes SWAN'sches Spectrum) wurde zuerst von J. M. EDER photographirt, und sieben Linien entdeckt, welche bei direkter Beobachtung dem Auge unsichtbar sind.

CORNU, sowie HUNTINGTON und HARTLEY u. A. photographirten seit 1879 die Funkenspectren der Metalle von Blaugrün bis zum äussersten Ultraviolett, und HARTLEY stellte auch Photographien der durch den elektrischen Funken zerstäubten Lösungen verschiedener Salze her und gab die Methoden an, mittelst der Spectralphotographie Analysen von Mineralien oder Legirungen zu machen.

HARTLEY benützte die Spectralphotographie auch zur quantitativen Spectralanalyse; er fand, dass die Lösungen vou Metallsalzen, womit die Elektroden von Funkenapparaten befeuchtet sind, Funken geben, welche im ultravioletten Spectrum um so weniger chatakteristische Linien zeigen, je verdünnter sie sind und dass das Verhältniss vollkommen constant ist.

Bei der verlängerten Exposition mit dem Funkenspectrum werden oft kleine Verunreinigungen bemerkbar, welche der Beobachtung sonst entgehen; z. B. werden bei längerer Belichtung Eisenlinien in anscheinend reinem Aluminium sichtbar.

Von grosser Wichtigkeit ist die Anwendung der Photographie zur Kenntniss der Absorption organischer Substanzen für Ultraviolett. Die ultravioletten Strahlen sind sehr empfindlich für die Wirkung der Kohlenstoffverbindungen, so dass die photographischen Absorptionsspectren sur Identificirung von organischen Substanzen benützt werden und als sehr empfindliche Probe für die Reinheit gewisser Substanzen dienen können. Die Curve, welche man erhält, durch Coordinirung der Grösse der Verdünnung des zu prüfenden Körpers mit der Position (Wellenlänge) der absorbirten Strahlen bildet eine scharf markirte und höchst charakteristische Eigenschaft der Verbindungen.

HARTLEY theilt die organischen Substanzen in drei Classen:

1. Solche, welche ein continuirliches Spectrum durchlassen und wenig Ultraviolett absorbiren, z. B. die Alkohole der Fettsäurereihe, sowie die entspechenden Säuren etc. Bei Alkoholen und Säuren mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt das Absorptionsvermögen zu.

2. Solche, welche ein continuirliches Spectrum durchlassen, aber grosse absorbirende Kraft für Ultraviolett besitzen, z. B. die ätherischen Oele, Terpene, Kampfer etc. Isomere Terpene geben Spectra, welche im Allgemeinen entweder in der Länge oder dem Grade der Absorption von einander vetschieden sind.

3. Solche, welche Absorptionsbänder zeigen. Diese Classe schliesst ein: Benzol, Naphtalin, Anthracen und alle Derivate, ferner alle natürlichen Alkaloide und ihre Derivate und zahlreiche organische Substanzen, welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten. Alle diese Substanzen enthalten den sogen. Benzolring.

Von Interesse ist das Verhalten der Alkaloide; manche derselben sind höchst giftig und geben keine scharfe chemische Reaction, mittelst welcher sie entdeckt werden können. Dagegen ist ihr Verhalten gegen das Spectrum oft charakteristisch

wenn man ihr Absorptionsspectrum mit Quarzapparaten photographirt, und man hat dadurch ein Hilfsmittel zur Controle der Reinheit und zur Erkennung der Alkaloide; z. B. ist die Differenz im Charakter des Absorptionsspectrums im Ultraviolett bei verschiedenen Sorten von Aconitin bemerkenswerth. Solche, welche bestimmte physiologische Wirksamkeit haben, zeigten auch bestimmte Absorptionscurven. Ebenso lassen sich die Chinaalkaloide nach Absorptionscurven theilen. JOSEF MARIA EDER.

Phtaleïne*) (Phtaline, Phtalole, Phalidine und Phtalideïne). Als »Phtaleïne« bezeichnete A. BAEYER eine Kategorie von Substanzen, deren erste Vertreter er durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen für sich oder unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure oder Chlorzinn unter Abspaltung von Wasser erhielt. Anfangs war BAEYER der Meinung, dass sich das Brückensauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids an der Wasserbildung betheilige und er fasste demgemäss die Phtaleïne als Diketone von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COR' \\ (2)COR''\end{matrix},$$

also das Phenolphtaleïn als:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COC_6H_4OH \\ (2)COC_6H_4OH\end{matrix}$$

auf.

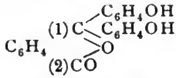
Mit dieser Auffassung liess sich indessen die Bildung von p-Dioxybenzophenon (21, 19, 24, 25, 26) bei der Kalischmelze des Phenolphtaleïns nicht gut in Einklang bringen. Mittlerweile hatte HESSERT (17) in BAEYER's Laboratorium gefunden, dass der Phtalaldehyd kein Aldehyd, sondern das innere Anhydrid einer Benzolalkoholsäure ist und daher diese Verbindung mit der Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_2 \\ (2)CO\end{matrix}\!\!>\!O,$$

sowie dem Namen Phtalid belegt. Durch das Phtalid lernte man die Eigenschaften eines aromatischen Lactons besser kennen als dies vorher der Fall war.

*) 1a) A. BAEYER, Ber. 4, pag. 457. 1b) GÜRKE, D. R. P. 30648, vergl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, pag. 319, 320. 2) A. BAEYER, Ber. 4, pag. 555. 3) Ders., Ber. 4, pag. 658; J. GRABOWSKI, pag. 661. 4) J. GRABOWSKI, Ber. 4, pag. 725. 5) F. GRIMM, Ber. 6, pag. 506. 6) A. BAEYER u. CARO, Ber. 7, pag. 968. 7a) E. FISCHER, Ber. 7, pag. 1211. 7b) E. NÖLTING, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe 1878, pag. 132. BLOMSTRAND und HAKANSSON, Ber. 5, pag. 1084. 8) GNEHM, Ber. 7, pag. 1743; Anm. 1. 9) A. W. HOFMANN, Ber. 8, pag. 62. 10) A. BAEYER, Ber. 8, pag. 146. 11) A. BAEYER, Ber. 9, pag. 1230. 12a) A. BAEYER, Ann. 183, pag. 1. 12b) ANSCHÜTZ, Ber. 17, pag. 1079. 12c) KRÜSS, Ber. 18, pag. 1428. 13) BODEWIG, Zeitschr. Kryst. 1, pag. 72. 14) FRIEDEL und CRAFTS, Compt. rend. 84, pag. 1452, vergl. Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 523. 15) SEUBERLICH, Ber. 10, pag. 38. 16) O. FISCHER, Ber. 10, pag. 1623. 17) I. HESSERT, Ber. 11, pag. 237. 18) EKSTRAND, Ber. 11, pag. 713. 19) W. STAEDEL u. GAIL, Ber. 11, pag. 746. 20) A. BAEYER u. BURKHARDT, Ber. 11, pag. 1297. 21) Dies., Ber. 11, pag. 1299. 22) A. BAEYER und SCHRAUBE, Ber. 11, pag. 1301. 23) J. SCHREDER, Ber. 11, pag. 1340. 24) CARO u. GRAEBE, Ber. 11, pag. 1348. 25) C. LIEBERMANN, Ber. 11, pag. 1434. 26) STAEDEL und SAUER, Ber. 11, pag. 1747. 27) DURAND, Bull. soc. ind. Mulhouse 1878, pag. 326; vergl. DINGL. pol. J. 229, pag. 178. 28) A. BAEYER, Ber. 12, pag. 642. 29) LETTS, Ber. 12, pag. 1651. 30) O. FISCHER, Ber. 12, pag. 1692. 31) PRUDHOMME, Bull. soc. ind. Mulhouse 1879, pag. 867. 32a) A. BAEYER, Ann. 202, pag. 36, 153; Ref. Ber. 13, pag. 1025. 32b) LUCK, Zeitschr. f. anal. Ch. 14, pag. 332; BLOCHMANN, Ber. 17, pag. 1009, 1017. 33) v. PECHMANN, Ber. 13, pag. 1608. 34) LINK, Ber. 13, pag. 1652; R. BENEDIKT u. P. JULIUS, Monatsh. f. Ch. 5, pag. 177; vergl. Ber. 17, III, pag. 285.

Die Bildungsweise des p-Dioxybenzophenons aus Phtaleïn war selbstverständlich, wenn dem letzteren eine analoge Formel wie dem Phtalid zukam:

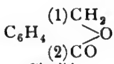


Längere Zeit hindurch versuchte BAEYER vergebens das Phtaleïn des Benzols darzustellen, »d. h. den Körper, der aus Benzol nach demselben Gesetz gebildet wird, wie das Phtaleïn des Phenols aus dem Phenol«. Diese Aufgabe lösten FRIEDEL und CRAFTS (14). Mit Hilfe ihrer neu aufgefundenen synthetischen Methode erhielten sie aus Benzol, Phtalylchlorid und Aluminiumchlorid eine wohlcharakterisirte Substanz, der sie den Namen Phtalophenon gaben, entsprechend der durch die Formel:

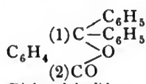
$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COC_6H_5\\(2)COC_6H_5\end{matrix}$$

veranschaulichten Auffassung.

BAEYER zeigte jedoch in einer klassischen Experimentaluntersuchung (32a), dass das Phtalophenon keineswegs als Doppelketon der Phtalsäure anzusehen sei, sondern dass es nichts anderes als das von ihm gesuchte Phtaleïn des Benzols war; Phtalid, in dem man zwei Wasserstoffatome durch zwei Phenylgruppen ersetzt hatte (28). Er legte daher dem Phtalophenon von FRIEDEL und CRAFTS den Namen Diphenylphtalid bei und schrieb ihm eine dem Phtalid analoge Constitution zu:



Phtalid



Diphenylphtalid
(Phtalophenon).

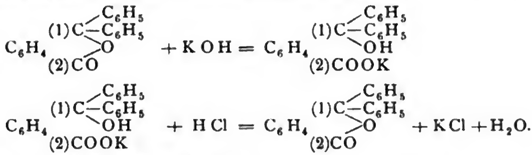
Nach dieser Auffassung ist das Diphenylphtalid, das innere Anhydrid der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, ein γ-Lacton. Seine Constitution, den Zusammen-

---

35) v. BUCHKA, Ber. 14, pag. 1326; Ann. 209, pag. 249. 36) v. PECHMANN, Ber. 14, pag. 1859, 37) Ders., Ber. 14, pag. 1865. 38) NENCKI und SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 153; Ber. 14, pag. 677. 39) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 92; Ber. 9, pag. 1753. 40) A. BAEYER und DREWSEN, Ann. 212, pag. 340. 41) A. BAEYER, Ann. 212, pag. 347. 42) E. KNECHT, Ann. 215, pag. 83; Ber. 15, pag. 301. 43) FRIEDEL und CRAFTS, Bull. soc. chim. 35, pag. 505. 44) MENSCHUTKIN, Ber. 16, pag. 315. 45a) HEMILIAN, Ber. 16, pag. 2360. 45b) A. BAEYER, Ber. 10, pag. 1082. 45c) O. JACOBSEN, Ber. 16, pag. 1966. 46) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 542; vergl. Ref. Ber. 17, III, pag. 136. 47a) NÖLTING und COLLIN, Ber. 17, pag. 258. 47b) BERNTHSEN u. METTEGANG, Ber. 20, pag. 1209. 48) NOELTING und v. BECCHI, Ber. 17, pag. 387. 49) H. AUER, Ber. 17, pag. 671. 50a) LUNGE u. BURKHARDT, Ber. 17, pag. 1598. 50b) HJELT, Ber. 17, pag. 1280. 51) A. RÉE, Ann. 233, pag. 216. 52) GRESLY, Ann. 234, pag. 242. 53) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 470; vgl. Ref. Ber. 18 III, pag. 156. 54) GRAEBE, Ber. 18, pag. 1126. 55) BURCKHARDT, Ber. 18, pag. 2864. 56) TRAUB, Arch. Pharm. (3) 23, pag. 536; vergl. Ref. Ber. 18 III, pag. 626. 57) BERGHEM, Bull. soc. chim. 42, pag. 168; vergl. Ref. Ber. 17 III, pag. 489. 58) TERISSE, Ann. 227, pag. 133. 59) NOURISSON, Ber. 19, pag. 2106. 60) BREDT, Ann. 236, pag. 225. 61) GRAEBE, Ann. 238, pag. 333. 62) A. LE ROYER, Ann. 238, pag. 357. 63) A. BAEYER u. KOCHENDÖRFER, Ber. 22, pag. 2196. 64) Patentliteratur über die Phtaleïnfarbstoffe, vgl. GUSTAV SCHULTZ, Chem. des Steinkohlentheers, II. Aufl.. Kap. 36, pag. 522—571. 65) Ber. 22, III, pag. 625. 66) OSTERSETZER, Chem Rep. der Chem.-Ztg. 1890, 14, pag. 215.

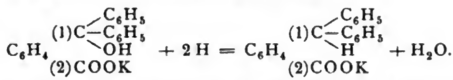
hang des Phenolphtaleïns und damit der anderen analog gebildeten Substanzen mit Diphenylphtalid klärte BAEYER durch folgende Reactionen auf:

Das Diphenylphtalid löst sich in alkoholischer Kalilauge und fällt mit Säuren unverändert wieder aus. Es entsteht zunächst das Kalisalz der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, die im Moment der Abscheidung durch Mineralsäuren unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid übergeht:

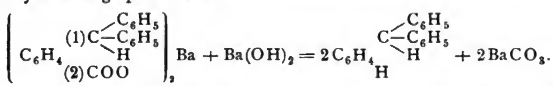


Analog verhalten sich alle anderen Phtaleïne.

Durch Reduction ihrer alkalischen Lösung mit Zinkstaub gehen die Phtaleïne in Substanzen von saurem Charakter über, die zwei Wasserstoffatome mehr enthalten als die entsprechenden Phtaleïne und von BAEYER Phtaline genannt wurden. Reducirt man die alkalische Lösung der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, so geht dieselbe in Triphenylmethancarbonsäure über:

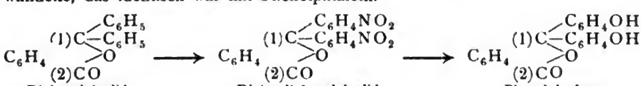


Als Triphenylmethanderivat giebt sich das Phtalin des Diphenylphtalids dadurch zu erkennen, dass es durch Kochen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan gespalten wird:



Die Phtaline sind demnach als Abkömmlinge der Triphenylmethan-o-carbonsäure zu betrachten.

Der Zusammenhang der Phtaleïne, speciell des Phenolphtaleïns mit dem Diphenylphtalid wurde von BAEYER in folgender Art erwiesen. Aus dem Diphenylphtalid entstehen beim Nitriren unter den geeigneten Bedingungen zwei isomere Dinitroverbindungen, von denen er die eine durch Amidirung, Diazotirung und Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser in ein Dioxydiphenylphtalid umwandelte, das identisch war mit Phenolphtaleïn.

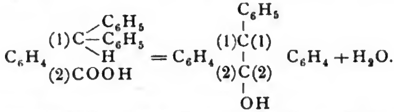


Diphenylphtalid — Dinitrodiphenylphtalid — Phenolphtaleïn.

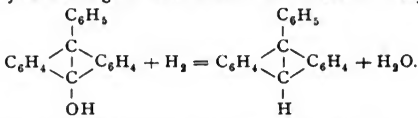
Durch weitere Reduction der Phtaline wird die COOH-Gruppe derselben in die CH_2OH-Gruppe umgewandelt. Die so erhaltenen Substanzen nannte BAEYER Phtalole.

Aus den Phtalinen entstehen durch Abspaltung von Wasser mittelst Schwefelsäure Substanzen, denen BAEYER den Namen Phtalidine beilegte. Behandelt man das Phtalin des Benzolphtaleïns oder Diphenylphtalids, die Triphenylmethan-

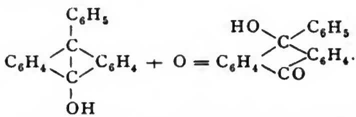
o-carbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Phenylanthranol, das dem Diphenylphtalid entsprechende Phtalidin:



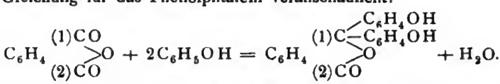
Das Phenylanthranol giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen:



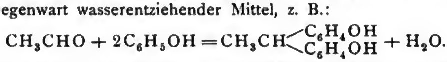
Die Phtalidine sind Abkömmlinge des Phenylanthranols. Oxydirt man die Phtalidine, so entstehen Substanzen, die Baeyer als Phtalideïne bezeichnete, Derivate des Phenyloxanthranols, das durch Oxydation des Phenylanthranols erhalten wird:



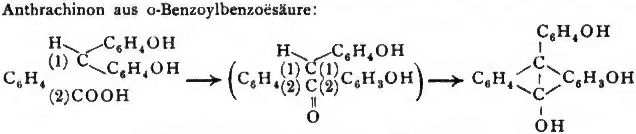
Die Bildung der Phtaleïne aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen wird durch folgende Gleichung für das Phenolphtaleïn veranschaulicht:



Dieser Vorgang entspricht vollständig der Einwirkung von Phenolen auf Aldehyde bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, z. B.:

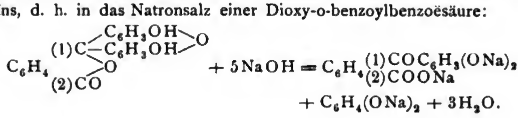


Die Condensation der Phtaline zu Phtalidinen entspricht der Bildung von Anthrachinon aus o-Benzoylbenzoësäure:





Wie Baeyer gezeigt hat, zerfällt das Fluoresceïn, das Phtaleïn des Resorcins, mit schmelzendem Natronhydrat in Resorcin und das Natronsalz des Monoresorcinphtaleïns, d. h. in das Natronsalz einer Dioxy-o-benzoylbenzoësäure:



Anknüpfend an diese Raction bewies v. PECHMANN, dass man auch die umgekehrte Reaction verwirklichen, d. h. an o-Benzoylbenzoësäure Phenole addiren kann, sowie auch aromatische Kohlenwasserstoffe (33). Durch diese zweite Bildungsweise der Phtaleïne, die ihr Analogon in der Addition von Wasserstoff an o-Benzoylbenzoësäure hat, kommt man unter anderem zu gemischten Phtaleïnen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}COC_6H_5\\COOH\end{matrix} + 2H = C_6H_4{<}\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}H\\C_6H_5\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CHC_6H_5\\CO\end{matrix}{>}O + H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COC_6H_5\\COOH\end{matrix} + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{matrix}\\CO\end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Dieser Auffassung gemäss kann man sich nach v. PECHMANN den Bildungsprocess der Phtaleïne aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen in zwei Phasen verlaufend denken. Als primäres Produkt der Reaction von Phenol auf Phtalsäureanhydrid entsteht Oxy-o-benzoylbenzoësäure, die durch Addition eines zweiten Moleküls Phenol in Dioxy-triphenylcarbinol-o-carbonsäure übergeht, aus letzterer bildet sich unter Wasserabspaltung das innere Anhydrid, das Phenolphtaleïn oder das Lacton der Dioxy-triphenylcarbinol-o-carbonsäure.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C{=}O\\CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5OH = C_6H_4{<}\begin{matrix}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4OH\\COOH\end{matrix}$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4OH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5OH = C_6H_4{<}\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\\OH\end{matrix}\\COOH\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\\CO\end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Noch einfacher formuliren sich diese Reactionen, wenn man mit BREDT die o-Benzoylbenzoësäure als γ-Oxy-γ-lacton betrachtet (60). Man hat alsdann folgende Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + 2H = C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CO\\(2)CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}(1)C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\\(2)CO\end{matrix}{>}O + H_2O.$$

Die Phtaleïne der Phenole lösen sich mit intensiv violettrother bis intensiv violettblauer Farbe in Alkalien unter Bildung von unbeständigen Salzen, indem

der Wasserstoff der Phenolhydroxyle durch Alkalimetall ersetzt wird. Die voilette Färbung der Alkalisalze der Phtaleïne erinnert an die nahe Beziehung, in der besonders das Phenolphtaleïn zum Aurin und zum p-Rosanilin steht.

$$C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4CO\\-O\text{———┘}\end{cases}\qquad C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4\text{–┐}\\-O\text{———┘}\end{cases}\qquad C\begin{cases}-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4\text{——┐}\\-NHCl\text{┘}\end{cases}$$

Phenolphtaleïn — Aurin — Pararosanilinchlorhydrat.

Die Phtaline sind den Leukoverbindungen von Aurin und p-Rosanilin zu vergleichen

$$C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4CO_2H\\-H\end{cases}\qquad C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-H\end{cases}\qquad C\begin{cases}-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-H\end{cases}$$

Phenolphtalin — Leukaurin — Paraleukanilin.

Ein Ueberschuss von Alkali entfärbt die zunächst entstehende gefärbte alkalische Lösung eines Phenolphtaleïns. Aus den Phenolphtaleïnen, besonders leicht aus denen der mehrwerthigen Phenole, entstehen durch Wasserabspaltung zwischen Phenolhydroxylen dem Diphenyloxyd oder Phenyläther verwandte Anhydride.

Bei der Bildung des Phenolphtaleïns erfolgt der Eintritt des Phtalsäureanhydridkohlenstoffs in beiden Phenolmolekülen in Parastellung zum Hydroxyl. Im Fluoresceïn, dem Phtaleïn des Resorcins wohl in Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen. Wenigstens hat das Phtaleïn des Orcins, in dem diese Stellung durch eine Methylgruppe ersetzt ist, vom Fluoresceïn durchaus abweichende Eigenschaften. Diejenigen Orcine dagegen, bei denen wie beim Kresorcin die Metastellung zu beiden Hydroxylgruppen für das Phtalsäureanhydrid frei ist, liefern in ihren Eigenschaften dem Fluoresceïn nahestehende Phtaleïne (42).

In allen im Nachfolgenden beschriebenen Phtaleïnen ist der Rest der o-Phtalsäure enthalten, die Phtaleïnabkömmlinge der gechlorten o-Phtalsäuren, der Oxy-o-phtalsäuren und einer Methyl-o-phtalsäure sind im Anschluss an die entsprechenden Abkömmlinge der o-Phtalsäure selbst angeführt.

Analog wie die o-Phtalsäure verhalten sich gegen Phenole, wie es scheint, viele Polycarbonsäuren, die leicht Anhydride bilden, z. B. Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Maleïnsäure, Pyromellithsäure, Trimellithsäure, Naphtalsäure, Pyridindicarbonsäuren u. a. m. (3, 4, 12c, 23, 38, 47a, 47b, 50a, 50b, 55, 58).

Diphenylphtalid, Benzolphtaleïn (Phtalophenon), $C_{20}H_{14}O_2$,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\-C_6H_5\\\diagdown\end{matrix}\\ \quad >O\\(2)CO\end{matrix}\qquad C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4\\-(1)C_6H_4(2)CO\cdot\\-O\text{——————┘}\end{cases}$$

(14, 28, 32a, 37, 48), entsteht durch Einwirkung von Phtalylchlorid, o-Benzoylbenzoësäure oder Acet-o-benzoylbenzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, sowie durch Oxydation der Triphenylmethan-o-carbonsäure, oder des Benzolphtalins. In geringer Menge entsteht es auch bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phtalylchlorid. Zur Darstellung trägt man in eine 40° warme Lösung von 80 Grm. Phtalylchlorid in 320 Grm. Benzol 60—70 Grm. Aluminiumchlorid allmählich ein. Nach Beendigung der Reaction wird das Benzol abdestillirt und der wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekochte Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Diphenylphtalid bildet farblose, glänzende, bei 115° schmelzende Nadeln und destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 419—428°. Kocht man Diphenylphtalid mit überschüssiger Alkalilauge, so löst es sich unter Bildung der Alkalisalze der Triphenylcarbinolcarbonsäure auf und Säuren scheiden aus diesen Lösungen das Diphenylphtalid ab, das Lacton der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Triphenylcarbinol-o-carbonsäure.

Di-p-chlordiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ (11, 32a), wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenolphtaleïn erhalten und krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in seideglänzenden, bei 155—156° schmelzenden Blättchen.

Dinitrodiphenylphtalide: $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$ (28, 32a). Durch Eintragen von Diphenylphtalid in concentrirte Salpetersäure erhält man ein Gemisch zweier isomeren Dinitroverbindungen, von denen sich die eine in Phenolphtaleïn umwandeln lässt, also beide Nitrogruppen in p-Stellung enthält.

Di-p-amidodiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$. Während man die Dinitrodiphenylphtalide nicht von einander trennen kann, lassen sich die aus ihnen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehenden beiden Diamidoverbindungen in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol scheiden. Die schwerer lösliche Verbindung, das Di-p-amidodiphenylphtalid bildet diamantglänzende, aus dicken Platten bestehende Krystalle, die bei 179—180° schmelzen. Aus der alkalischen Mutterlauge setzt sich in geringer Menge eine isomere, bei 205° schmelzende Verbindung ab. In Essigsäure löst sich die Di-p-Verbindung mit rothvioletter Farbe, in Salzsäure ohne Färbung auf. Mit Methylalkohol und wenig Salzsäure auf 180° erhitzt, geht sie in einen grünen Farbstoff über, der vielleicht identisch ist mit dem aus Phtalylchlorid und Dimethylanilin gewonnenen Phtalgrün. Salpetrige Säure führt das bei 180° schmelzende Di-p-amidodiphenylphtalid in Phenolphtaleïn über.

Benzolphtalin, Triphenylmethan-o-carbonsäure, $C_{20}H_{16}O_2$,

$$C_6H_4\begin{matrix} (1)C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ (2)COOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(2)COOH \\ -H \end{cases}$$

(28, 32a, 52). Wenn man eine alkalische Lösung von Diphenylphtalid mit Zinkstaub kocht, so geht das Alkalisalz der Triphenylcarbinolcarbonsäure in das Alkalisalz der Triphenylmethancarbonsäure über. Dieselbe Säure entsteht aus dem Reactionsprodukte von Monophenylphtalid, dem Lacton der o-Benzhydrylbenzoësäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Die Säure schmilzt bei 155—157°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und wird durch Chromsäure in letzterem Lösungsmittel in Diphenylphtalid verwandelt. Bei der Destillation mit Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Triphenylmethan.

Dichlorphenolphtalin, Dichlortriphenylmethancarbonsäure, $C_{20}H_{14}Cl_2O_2$, entsteht aus dem Phtaleïn durch Reduction mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff (12a, 40). Aus Alkohol krystallisirt es in farrenkrautähnlich verzweigten Nädelchen, die bei 205—206° schmelzen.

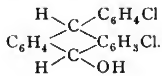
Benzolphtalidin, Phenyloxanthranol, $C_{20}H_{14}O = C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ (1)C(1) \\ | \\ (2)C(2) \\ | \\ OH \end{matrix} C_6H_4$

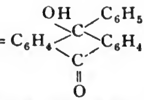
(32a). Uebergiesst man fein zerriebene Triphenylmethan-o-carbonsäure (1 Thl.)

mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thle.), so färbt sich die Masse gelb, dann braun und lösst sich auf. Wasser fällt aus der Lösung das entstandene Phenylanthranol, das nach Waschen mit kalter Sodalösung und Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 144° schmelzenden Nädelchen erhalten wird. Das Phenylanthranol löst sich in Aether mit sehr starker grüngelber Fluorescenz. In verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe gelöst. Ueber Zinkstaub destillirt liefert es das bei 152—153° schmelzende Phenylanthracen, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt das bei 120—120·5° schmelzende Phenylanthracendihydrür.

Monacetylphenylanthranol: $C_{20}H_{13}O(C_2H_3O)$, gelbe, bei 165° schmelzende Nadeln.

Phenolphtalidinchlorid, Dichlorphenylanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O$ (32a), entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub auf die siedende Lösung von Phtalideïnchlorid in Eisessig. Mit Wasser gefällt bildet das Dichlorphenylanthranol ein gelbes, äusserst elektrisches Pulver, das bei 170° schmilzt. Durch Oxydationsmittel geht es in Phenolphtalideïnchlorid über, durch Natriumamalgam in Hydrophtalinchlorid:



Benzolphtalideïn, Phenyloxanthranol, $C_{20}H_{14}O_2 =$ 

(32a). Kocht man die Eisessiglösung von Phenylanthranol kurze Zeit mit feingepulvertem chromsaurem Kalium, so entsteht Phenyloxanthranol, das aus Eisessig in farblosen, spitzen, rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 208° krystallisirt. Der Körper färbt sich am Lichte roth, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv purpurrother Farbe. Beim Erhitzen färbt sich diese Lösung zunächst blau, dann violett. Durch Erhitzen der Eisessiglösung des Phenyloxanthranols mit Zinkstaub wird dasselbe in Phenylanthranol zurückverwandelt.

Phenolphtalideïnchlorid, Dichlorphenyloxanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ (32a), wird durch Erhitzen von Phenolphtalideïn mit der fünffachen Menge Phosphorpentachlorid auf 120—125° erhalten. Das Dichlorphenyloxanthranol krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden asbestähnlichen Nadeln, die bei 156° schmelzen. Gegen Kalilauge ist das Dichlorphenyloxanthranol sehr beständig, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeht und bei Zusatz von Benzol unter Bildung eines Condensationsproduktes zu Gelb wird.

Phenyltolylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$ (37), entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Acet-o-benzoylbenzoësäure in Toluol.

Phenyltolylphtalin, p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure, $C_{21}H_{18}O_2$ (52), wird aus Mono-p-tolylphtalid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Säure bei 154—155°. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, ihr Barytsalz, $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Ditolylphtalid, $C_{22}H_{18}O_2$ (43, 37, 57), bildet sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, sowohl auf Toluylbenzoësäure und Toluol, als auf Phtalylchlorid und Toluol und krystallisirt in bei 116° schmelzenden Prismen.

Diphenyl-m-methylphtalid, Diphenyl-m-methylphtaleïn,

$$C_{21}H_{16}O_2 = CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}\\ \quad >O\\(2)CO\end{cases}$$

(45 a). Wird Diphenyl-p-xylylmethan — aus Benzhydrol, p-Xylol und Posphorsäureanhydrid — 12 bis 15 Stunden lang mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekocht, so werden die CH-Gruppe und die CH_3-Gruppen oxydirt. Es entstehen folgende Verbindungen:

Diphenyl-m-methylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$,
Methyltriphenylcarbinol-m-carbonsäure, $C_{21}H_{18}O_3$,
Triphenylmethananhydrocarbonsäure, $C_{21}H_{14}O_4$.

Durch Sodalösung trennt man das darin unlösliche Diphenyl-m-methylphtalid von den beiden Carbonsäuren und krystallisirt es aus Alkohol um. Es bildet grosse, glänzende, prismatische Krystalle, die schwer in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind, bei 179° constant schmelzen und über 360° unzersetzt sublimiren. Gegen Reagentien verhält sich das Diphenyl-m-methylphtalid ganz analog wie das Diphenylphtalid. Die Umwandlungsprodukte des Diphenyl-m-methylphtalids werden daher im Nachfolgenden zusammengestellt, ohne auf ihre Bildungsbedingungen einzugehen.

Diphenyl-m-methylphtalin, Methyltriphenylmethancarbonsäure, $C_{21}H_{18}O_2$, krystallisirt aus Aether-Alkohol in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, die bei 217° schmelzen, unzersetzt destilliren und sich durch Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure, sowie ein bei 62° schmelzendes m-Methyltriphenylmethan, $C_{20}H_{18}$, umwandeln lassen. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird die Säure glatt in das entsprechende Phtaleïn zurückverwandelt. Die untersuchten Salze sind leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Wasser.

Baryumsalz, $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 4H_2O$, grosse, farblose Nadeln.

Silbersalz, $C_{21}H_{17}O_2Ag$, weisse Nädelchen.

Benzol-m-methylphtalidin, Methylphenylanthranol, $C_{21}H_{16}O$ bildet hellgelbe, tafelförmige, glänzende Krystalle, die bei 156—157° schmelzen und bei der Destillation über Zinkstaub in das bei 119° schmelzende Methylphenylanthracen übergehen.

p-Monoxy-diphenylphtalid, Benzolphenolphtaleïn,

$$C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4OH\end{cases}\\ \quad >O\\(2)CO\end{cases}$$

(33). Man erhitzt o-Benzoylbenzoësäure (2 Thle.), Phenol (1 Thl.) und Zinnchlorid (3 Thle.) 1 bis 1½ Stunde auf 115—120°, zieht die braunrothe Schmelze wiederholt mit heissem Wasser aus und löst den Rückstand in Natronlauge. Concentrirte Salmiaklösung fällt Monoxydiphenylphtalid als braunes, allmählich erstarrendes Oel. Das aus ätherischer Lösung nach Versetzen mit Petroläther allmählich in farblosen Krystallen sich abscheidende Monoxydiphenylphtalid schmilzt bei 155°. Die Verbindung löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nur in Wasser und Ligroïn ist sie unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert mit gelbrother Farbe, aber beim Erwärmen dieser Lösung auf 100°

tritt Spaltung in Phenol und o-Benzoylbenzoësäure ein, welche letztere dann sofort die Anthrachinoncondensation erleidet. In seinem Verhalten zeigt das Monoxydiphenylphtalid grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylphtaleïn. Es löst sich in Alkalien und in Alkalicarbonaten mit rothvioletter Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Kalilauge rasch verschwindet. Mit Kali verschmolzen zerfällt es in Benzoësäure und das bei 112° schmelzende p-Oxybenzophenon. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt geht es in das entsprechende Phtalin, die Monooxytriphenylmethan-o-carbonsäure über.

Acetylmonoxydiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}O_3(COCH_3)$, schmilzt bei 135 bis 136°.

Dibrom-monoxydiphenylphtalid, $C_{20}H_{14}Br_2O_3$, schmilzt bei 196°, ist in Alkalien mit blauvioletter, rasch verschwindender Farbe löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure in Dibromphenol und Anthrachinon umgewandelt; seine Acetylverbindung schmilzt bei 170—172°.

p-Monoxytriphenylmethan-o-carbonsäure, Benzolphenolphtalin, $C_6H_4\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_5\\(4)C_6H_4(1)OH\\H\end{cases}\\(2)COOH\end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in bei 218° schmelzenden, farblosen, glänzenden Nadeln. Durch Oxydationsmittel, z. B. rothes Blutlaugensalz wird sie in das entsprechende Phtaleïn, durch concentrirte Schwefelsäure in das entsprechende Phtalidin umgewandelt, welches letztere in ätherischer Lösung die für die Phtalidine charakteristische grüne Fluorescenz zeigt. Die Lösung dieses nicht analysirten nur in Form gelber, zusammengeballter Massen erhaltenen Oxyphenylanthranols in verdünnter Natronlauge wird durch mangansaures Kalium sofort oxydirt und aus dem Filtrat der gebildeten Manganverbindungen scheidet Schwefelsäure das Monoxyphtalideïn oder Monoxyphenyloxanthranol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_6H_5 \quad OH \\ C \\ CO \end{matrix} > C_6H_3OH,$$

ab. Durch Umwandlung in den Acetyläther und Verseifung dieses Aethers wurde das Monoxyphtalideïn in gelblichen, bei 194° schmelzenden Krystallen erhalten.

Benzolresorcinphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{cases}\\ \quad >O\\(2)CO\end{cases}$ (36). Diese mit dem Phenolphtaleïn isomere Verbindung entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin auf 195—200° neben dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und wird durch Aceton von dem darin unlöslichen Anhydride getrennt. Aus heissem Chloroform umkrystallisirt, bildet das Benzolresorcinphtaleïn glasglänzende, zusammengewachsene Prismen, die 1 Mol. Krystallchloroform enthalten, das bei 113—114° unter vorübergehender Schmelzung der Verbindung entweicht. Der Schmelzpunkt der chloroformfreien Substanz liegt bei 175—176°. Die chloroformhaltigen Krystalle sind schwer löslich in Chloroform, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich; beim Erwärmen entsteht Anthrachinon. Beim Kochen des Benzolresorcinphtaleïns mit mässig concentrirter Alkalilauge tritt Spaltung in Resorcin und o-Benzoylbenzoësäure ein. Durch einen grossen Ueberschuss von Brom wird das Phtaleïn in o-Benzolbenzoësäure und Tribromresorcin gespalten.

Diacetyläther, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, bei 137° schmelzenden Prismen.

Benzolresorcinphtaleïnanhydrid, $C_{40}H_{26}O_7$, entsteht beim Kochen einer Lösung des Phtaleïns oder der zu dessen Bildung nöthigen Mengen o-Benzoylbenzoësäure und Resorcin mit Eisessig und Schwefelsäure. Es bildet mit Essigsäure aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge vorsichtig abgeschieden farblose, bei 285° schmelzende Krystallnadeln, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heissem Nitrobenzol. Durch Alkalien wird es leicht in das Phtaleïn zurückverwandelt.

Diacetyläther, $C_{40}H_{24}O_7(C_2H_3O)_2$, farblose, bei 245° schmelzende Schuppen.

Dibrom-benzolresorcinphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_2O_4$, wird durch Einwirkung der dimolekularen Menge Brom auf die Eisessiglösung des Phtaleïns erhalten und bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose, bei 219° schmelzende Krystalle.

Benzolresorcinphtalin, Dioxytriphenylmethancarbonsäure, $C_{20}H_{16}O_4$, isomer mit Phenolphtalin, bildet sich bei der Reduction der ammoniakalischen Phtaleïnlösung mit Zinkstaub. Krystallisirt aus Eisessig in zusammengewachsenen, glänzenden Krystallkörnern, die bei 184° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz lösliches Anthranol (Phtalidin), das durch Oxydation in das entsprechende Oxanthranol (Phtalideïn) übergeht.

Benzolpyrogallolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_5 = C_6H_4\begin{array}{l}(1)C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(OH)_3\\>O\end{cases}\\(2)CO\end{array}$ (36),

wird analog wie die entsprechende Resorcinverbindung aus Benzoylbenzoësäure und Pyrogallol gewonnen. Krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, vierseitigen Täfelchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten und bei 189—190° schmelzen.

Triacetyläther, $C_{20}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$, feine, bei 231° schmelzende Nädelchen.

Bei der Reduction des Benzolpyrogallolphtaleïns in Eisessig mit Zinkstaub entsteht eine Trioxytriphenylmethancarbonsäure, ein in alkalischer Lösung sehr veränderlicher Körper, der durch Condensation und nachfolgende Oxydation in ein Oxanthranolderivat übergeführt werden kann.

Phenolphtaleïn, p-Dioxydiphenylphtalid,

$$C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4\begin{array}{l}(1)C\begin{cases}(1)C_6H_4(4)OH\\(1)C_6H_4(4)OH\\>O\end{cases}\\(2)CO\end{array} \qquad C\begin{cases}(1)C_6H_4(4)OH\\(1)C_6H_4(4)OH\\(1)C_6H_4(2)COO\end{cases}$$

(3, 11, 32a), Phtalsäureanhydrid und Phenol verbinden sich beim Erhitzen ohne Condensationsmitel nicht miteinander, wohl aber bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Zinnchlorid. Zur Darstellung erhitzt man 1·5 Thle. Phtalsäureanhydrid 2 Thle. Phenol und 2·5 Thle. Zinnchlorid auf 115—120° und behandelt die braunrothe Schmelze erst mit wenig Wasser, dann mit Natriumcarbonat und fällt aus dem Filtrat das Phtaleïn durch Salzsäure. Verwendet man Schwefelsäure, so verfährt man so, dass man zu einer heissen, auf 115° abgekühlten Lösung von 250° Grm. Phtalsäureanhydrid in 200 Grm. concentrirter Schwefelsäure 500 Grm. geschmolzenes Phenol giebt und 10—12 Stunden auf 115—120° erhitzt. Die heisse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen, überschüssiges Phenol mit Wasser weggekocht und Phtalsäure extrahirt. Aus dem Rückstand wird

mittelst verdünnter Natronlauge das Phenolphtaleïn von unlöslichen Nebenprodukten, vor allem von Phenolphtaleïnanhydrid getrennt und aus der Lösung mit Essigsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Phenolphtaleïn rein.

Von besonderem theoretischen Interesse ist die Bildungsweise des Phenolphtaleïns aus Diphenylphtalid durch Nitriren, Amidiren, Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung mit Wasser (28).

Das Phenolphtaleïn löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig; es krystallisirt in farblosen Zwillingskrystallen des triklinen Systems und schmilzt bei 250—253°. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Phenolphtaleïn in der Kälte unverändert mit gelbrother Farbe, in der Hitze geht es in Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon über (6). Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen das Phenolphtaleïn mit violetter Farbe, die durch Säure, selbst Kohlensäure, zum Verschwinden gebracht werden kann. Hierauf beruht die Anwendung des Phenolphtaleïns als Indicator beim Titriren (32b). Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge entfärbt die alkalische Phtaleïnlösung. Ammoniak löst das Phtaleïn ebenfalls mit violetter Farbe, aber beim Kochen wird diese Lösung durch Entweichen des Ammoniaks farblos, während sich Phtaleïn abscheidet. Anilin bewirkt keine Röthung, Ammoniak und Triäthylamin nur die Röthung einer wässerigen, nicht aber einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung (44). Kalk- und Barytwasser lösen Phtaleïn mit violetter Farbe. Die Verbindungen des Phtaleïns mit anderen Metallen sind sehr locker, nur das Silbersalz ist beständig.

Ein Monomethyläther des Phenolphtaleïns wurde in unreinem Zustand durch Erhitzen von Anisolphtaloylsäure, $C_6H_4{}^{(1)\,COC_6H_4OCH_3}_{(2)\,COOH}$, Phenol und Zinnchlorid auf 115—120° erhalten (59). Er bildet ein weisses Pulver, das sich in Natronlauge und Natriumcarbonat mit rothvioletter Farbe löst. Ein krystallisirender, nicht näher untersuchter Methyläther wurde durch Erhitzen des Phenolphtaleïns mit Kali, Jodmethyl und Alkohol erhalten (32a).

Diacetylphenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ (13, 32a), bildet circularpolarisirende, quadratische Tafeln, die bei 143° schmelzen.

Tetrabromphenolphtaleïn, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ (11, 32a). Man löst 10 Thle. Brom in 10 Thln. Eisessig und trägt das Gemisch in eine siedende alkoholische Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein. Beim Erkalten krystallisirt das Tetrabromphenolphtaleïn in farblosen, bei 220—230° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe, die durch Alkaliüberschuss verschwindet. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht das Tetrabromphenolphtaleïn in Dibromoxyanthrachinon über:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H{}^{OH}_{Br_2},$$

durch Oxydation mit Salpetersäure in das sogen. Bromrosochinon, $C_{12}H_4Br_4O_2$, wahrscheinlich ein Chinon des Tetrabromdiphenyls (22, 32a).

Diacetyltetrabromphenolphtaleïn, $C_{10}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 134°.

Diimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{(1)C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4OH}{\diagdown C_6H_4OH}\;\;\diagdown NH}{(2)C\,NH\;\;\diagup}$ (20). Dieser mit dem Diamidodiphenylphtalid isomere Körper entsteht, wenn man Phenolphtaleïn drei Stunden mit der 10fachen Menge Ammoniak auf 160—170° erhitzt.

Er bildet aus Alkohol krystallisirt farblose Nadeln, die bei 265—266° unter Rothfärbung schmelzen. In Alkalien löst sich das Diimidophenolphtaleïn ohne Färbung und wird durch Säuren unverändert gefällt. Durch Kochen mit Säuren geht es in Phtaleïn über. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein krystallisirendes Acetylderivat.

Diimidotetrabromphenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$ (20), wird aus Tetrabromphenolphtaleïn analog wie das Diimidophenolphtaleïn erhalten und bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose, über 280° schmelzende Nadeln.

Tetracetyl-tetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, farblosen Nadeln und destillirt beim Erhitzen unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe.

Dinitrodibrom-diimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_8Br_4(NO_2)_2N_2O_2$ (20), entsteht, wenn man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung von Diimidotetrabromphenolphtaleïn leitet, wobei es sich in gelben Nadeln ausscheidet.

Phenolphtaleïnanhydrid, $C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}<C_6H_4>\\<C_6H_4>\end{matrix}O\\ \quad >O\\(2)CO\end{matrix}$ (41), tritt bei der Darstellung des Phenolphtaleïns mittelst Schwefelsäure als in Alkalien unlösliches Nebenprodukt auf und bildet aus Alkohol umkrystallisirt grosse, flache, gestreifte Nadeln vom Schmp. 173—175°.

Dibromphenolphtaleïnanhydrid, $C_{20}H_{10}Br_2O_3$, entsteht durch Behandlung einer Eisessiglösung von Phenolphtaleïnanhydrid mit Brom, es schmilzt bei 255—258°.

Dichlor-isophenolphtaleïnanhydrid, Fluoresceïnchlorid, $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ (7a, 12a), bildet, durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Phosphorpentachlorid dargestellt, bei 252° schmelzende Prismen und ist als Dichlorsubstitutionsprodukt eines isomeren Phenolphtaleïnanhydrides aufzufassen. Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei 150° geht das Fluoresceïnchlorid in einen um 2 Atome Wasserstoff reicheren Körper, $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$, über, der aus heisser Essigsäure in kleinen, Rhomboëder-ähnlichen, bei 229—230° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Tetrabromfluoresceïnchlorid, $C_{20}H_6Br_4Cl_2O_3$, aus Tetrabromfluoresceïn mit fünffach Chlorphosphor bereitet, bildet farblose, feine Nadeln (12a).

Phenolphtalin, p-Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure,

$$C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_4\begin{matrix}(1)C_6H_4(4)OH\\(1)C(1)C_6H_4(4)OH\\H\\(2)COOH\end{matrix}$$

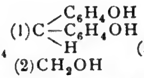
(11, 32a). Kocht man die violette Lösung des Phenolphtaleïns in Natronlauge mit Zinkstaub, so entsteht unter Entfärbung das Natronsalz des Phenolphtalins. Mit Säuren gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das Phenolphtalin in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 225° schmelzen. Alkalien lösen das Phenolphtaleïn farblos auf. Diese Lösung wird an der Luft langsam, durch rothes Blutlaugensalz oder Kaliumpermanganat rasch unter Rückbildung von Phtaleïn violettroth gefärbt.

Diacetylphenolphtalin, $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$, farblose, bei 146° schmelzende Nadeln.

Tetrabromphenolphtalin, $C_{20}H_{12}Br_4O_4$. Die aus Benzol umkrystallisirte

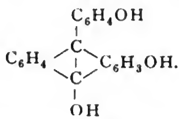
Substanz schmilzt bei 205°. Sie ist mit Ausnahme von Wasser und Chloroform in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Diacetyl-tetrabromphenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_4O_4(COCH_3)_2$, bildet bei 165—166° schmelzende Nadeln.

Phenolphtalol, $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_4$  (40), wird durch Reduction der siedenden Lösung von Phenolphtaleïn in gewöhnlicher Essigsäure mit Natriumamalgam erhalten. Es ist schwer löslich in heissem Wasser, schmilzt bei 190° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung behandelt, geht es in Phtaleïn über. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Phtalol roth.

Triacetylphtalol, $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$, ist eine glasige, bei 40° schmelzende und unzersetzt destillirende Substanz.

Phenolphtalidin, Dioxyphenylanthranol, $C_{20}H_{14}O_3$ (11, 32a, 40),



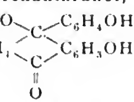
Löst man einen Theil Phenolphtalin in dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so wird durch Fällen mit Wasser das Phenolphtalidin erhalten. In Alkalien löst sich das Phtalidin mit gelber Farbe und wird bei Luftabschluss durch Säure unverändert wieder gefällt. Hat die Luft Zutritt, so findet partielle Oxydation zu Phtalideïn statt. Aether löst das Phtalidin mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° wandelt es sich in Phenolphtalin um. Durch Reductionsmittel wird es in das amorphe Hydrophtalidin übergeführt.

Tetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_{10}Br_4O_3$, bildet aus Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, die, dem Lichte ausgesetzt, schnell grün werden. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130—140°, sowie durch Oxydationsmittel überhaupt wird es in das entsprechende Phtalideïn umgewandelt.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_8Br_4O_3(C_2H_3O)_2$, bildet aus Eisessig umkrystallisirt lange, gelbe, haarförmig verschlungene Nadeln, die bei 256° schmelzen.

Phenolphtalidinchlorid, s. unter Phenylanthranol oder Benzolphtalidin.

Phenolphtalideïn, Dioxyphenyloxanthranol,

$C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4$ 

(11, 40, 32a), Phenolphtalidin geht sowohl für sich allein, als auch bei Gegenwart von Säuren und Alkalien durch Oxydation in Phtalideïn über. Zur Darstellung löst man 20 Thle. aus Phtalin bereitetes Phtalidin in verdünnter Natronlauge und setzt eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wird das Phtalideïn durch verdünnte Schwefelsäure gefällt,

Aus Eisessig krystallisirt es in kleinen, tafelförmigen, bei 212° schmelzenden Krystallen des monosymmetrischen Systems. Das Phenolphtalideïn ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton sehr leicht löslich, schwerer löslich in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien löst sich das Phtalideïn mit schwach gelblicher, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe, verhält sich also gegen diese Reagentien umgekehrt wie das Phenolphtaleïn. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird das Phtalideïn leicht in Phtalidin zurückverwandelt. Durch schmelzendes Kali entsteht aus Phtalideïn wie aus Phtaleïn p-Dioxybenzophenon.

Diacetylphenolphtalideïn, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen, bei 109° schmelzenden Prismen.

Tetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Diese Verbindung ist sowohl durch direktes Bromiren des Phtalideïns, als auch durch Oxydation des Tetrabromphenolphtalidins erhalten worden. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie kleine, undurchsichtige, bei 280° schmelzende Kryställchen. Das Tetrabromphenolphtalideïn ist in Alkalien mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; letztere geht auf Zusatz von Phenol in hellrothgelb über. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht es in dasselbe Dibromoxyanthrachinon über, wie das Tetrabromphenolphtaleïn.

Diacetyltetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$, farblose, bei 182—183° schmelzende Nadeln.

o-Kresolphtaleïn, $C_{22}H_{18}O_4$ (32a). Zur Darstellung erhitzt man 2 Thle. o-Kresol, 3 Thle. Phtalsäureanhydrid und 2 Thle. Zinnchlorid 8—10 Stunden auf 120—125°, befreit die pulverisirte Schmelze durch überhitzten Wasserdampf von o-Kresol, löst in Natronlauge und fällt durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure das Phtaleïn. Das reine o-Kresolphtaleïn schmilzt bei 213—214°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol, etwas löslich in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Erhitzt man Phtaleïn, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man Methyloxanthrachinon: $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2(2)OH(3)CH_3$, das beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Methylalizarin übergeht und daher die vorstehende Structurformel besitzt.

Diacetylkresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$, eine blendend weisse, amorphe, bei 73—75° schmelzende Masse.

Dibenzoylkresolphtaleïn, krystallisirt mit Krystallbenzol in glänzenden, prismatischen Krystallen, die beim Trocknen verwittern und bei 195—196° schmelzen.

Dibrom-o-kresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}Br_2O_4$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung des Phtaleïns und schmilzt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 255°. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rosarother Farbe. Erhitzt man Dibrom-o-kresolphtaleïn mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man ein bei 205° sehmelzendes Methylbromoxyanthrachinon. Lässt man einen grossen Ueberschuss von Brom auf die Lösung von o-Kresolphtaleïn einwirken, so findet eine Spaltung in Brom-o-kresol und eine bei 228° schmelzende Brom-oxy-methyl-o-benzoyl-benzoësäure: $CH_3 \cdot Br \cdot OH \cdot C_6H_2CO \cdot C_6H_4COOH$, statt.

Dinitro-o-kresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$, entsteht durch tropfenweises Hinzufügen von concentrirter Salpetersäure zu der Lösung des o-Kresol-

phtaleïns in concentrirter Schwefelsäure. Es bildet kleine, gelb gefärbte, gut ausgebildete, bei 240° schmelzende Krystalle.

o-Kresolphtalin, $C_{22}H_{20}O_4$, wird analog wie das Phenolphtalin dargestellt und bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, concentrisch gruppirte kleine Nadeln, die bei 217—218° schmelzen und schon beim Liegen an der Luft zu o-Kresolphtaleïn reoxydirt werden.

Diacetyl-o-kresolphtalin, $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$, wird durch Krystallisiren aus Aceton als weisses, krystallinisches Pulver erhalten, das bei 138—140° schmilzt.

Dibrom-o-kresolphtalin, $C_{22}H_{18}Br_2O_4$, wird analog wie das o-Kresolphtalin aus Dibrom-o-kresolphtaleïn oder durch Bromiren von o-Kresolphtalin dargestellt und schmilzt bei 236°.

o-Kresolphtalidin und o-Kresolphtalideïn wurden analog wie die entsprechenden Phenolverbindungen gewonnen, aber nicht eingehender untersucht.

p-Kresolphtaleïnanhydrid, $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_4\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_3(CH_3)\\C_6H_3(CH_3)\end{cases}\!\!>O \\ \quad >O \\ (2)CO\end{cases}$

(40), entsteht durch Erhitzen von p-Kresol, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 160—165° und ist in Alkalien unlöslich. Aus Chloroform umkrystallisirt, wird es in rhombischen, bei 246° schmelzenden Krystallen erhalten. Das diesem Anhydrid entsprechende Hydrat scheint nicht existenzfähig. Das p-Kresolphtaleïnanhydrid ist etwas löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslicher in Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroïn, Kalilauge und verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch Erhitzen des Phtaleïnanhydrids mit concentrirter Schwefelsäure mit und ohne Zusatz von Phtalsäureanhydrid auf 200° bildet sich in geringer Menge ein Methylerythrooxyanthrachinon. Durch schmelzendes Kalihydrat wird das p-Kresolphtaleïnanhydrid in Benzoësäure und das bei 104—105° schmelzende Dimethyldioxybenzophenon zerlegt.

p-Kresolphtalinanhydrid, $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_4\begin{cases}(1)C\begin{cases}C_6H_3CH_3\\C_6H_3CH_3\\H\end{cases}\!\!>O \\ (2)COOH\end{cases}$, wird

aus Chloroform in bei 210° schmelzenden Krystallen erhalten.

Aethylphenolphtaleïn, $C_{22}H_{18}O_4 + H_2O$ (49), entsteht bei anderthalbstündigem Erhitzen von Aethylphenol, Phtalsäurehydrat und Chlorzink auf 115 bis 120°. Es bildet ein schwach röthlich grau gefärbtes Pulver, das bei 110° ein Molekül Krystallwasser verliert und bei 139° verkohlt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, die alkalische Lösung ist violettroth.

Thymolphtaleïn, $C_{28}H_{30}O_4$ (56), wird erhalten, wenn man entsprechende Mengen von Phtalsäureanhydrid und Thymol mit Schwefelsäure oder besser mit Chlorzink auf 150° erhitzt und bildet aus Aether-Alkohol umkrystallisirt weisse, prismatische, bei 252—254° schmelzende Nadeln. Alkalien lösen es mit blauvioletter, concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit rother Farbe. Mit rauchender Salzsäure unter Druck erhitzt wird es in Thymol und Phtalsäure gespalten.

Diaethyläther, $C_{28}H_{28}O_4(C_2H_5)_2$, entsteht beim Erwärmen der stark alkalischen Lösung des Thymolphtaleïns mit Jodäthyl und krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, bei 124 bis 125° schmelzenden Nadeln.

Diacetylthymolphtaleïn, $C_{28}H_{28}O_4(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 156—157°.

Dibenzoylthymolphtaleïn, $C_{28}H_{28}O_4(C_7H_5O)_2$, schmilzt bei 216—218°.

Dinitrothymolphtaleïn, $C_{28}H_{28}O_4(NO_2)_2$, bildet gelblich weisse, rhombische Krystalle, die sich bei 280° zersetzen.

Thymolphtalin, $C_{28}H_{32}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmigen, bei 200—201° schmelzenden Nadeln, und geht durch Oxydation leicht in Thymolphtaleïn zurück.

α-Naphtolphtaleïn und sein Anhydrid (3, 4) sind durch Erhitzen von α-Naphtol mit Phtalsäurechlorid, resp. Kochen von α-Naphtol und Phtalsäureanhydrid erhalten worden.

Von der α-Oxy-o-phtalsäure, $HO(4)C_6H_3\begin{smallmatrix}(1)COOH\\(2)COOH\end{smallmatrix}$, ausgehend (45 b) hat man ein dem Phenolphtaleïn sehr ähnliches Phenoloxyphtaleïn gewonnen, das durch Natronlauge und Zinkstaub in ein farbloses Oxyphtalin verwandelt wird. Aus letzterem erhält man durch concentrirte Schwefelsäure ein Phtalidin, und aus diesem durch Braunstein in der Kälte ein Oxyphtalideïn. Alle diese Substanzen sind nicht genauer untersucht.

Brenzkatechinphtaleïn, $C_6H_4\begin{smallmatrix}(1)C(C_6H_3(OH)_2)_2\\ \quad >O \\(2)CO\end{smallmatrix}$ (3, 63). Brenzcatechin condensirt sich nicht direkt mit Phtalsäureanhydrid, es ist dazu die Gegenwart eines Condensationsmittels nöthig und am besten erwies sich Chlorzink. Phtalsäureanhydrid (3 Thle.) wird mit Brenzcatechin (2 Thle.) und Chlorzink (3 Thle. 3—4 Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Die Schmelze wird in siedendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit verdünnter Natronlauge bis zur schwachen Blaufärbung zur Bindung der Phtalsäure versetzt und mit Aether das Brenzcatechinphtaleïn ausgezogen. Durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle und Extrahiren mit Aether erhält man es schliesslich als gelbe amorphe Masse. In ätzenden Alkalien löst sich das Brenzcatechinphtaleïn mit blauer, in Alkalicarbonaten mit violetter, in SO_4H_2 mit rother Farbe. Das ihm entsprechende Phtalin krystallisirt ebenfalls nicht. Die Existenz eines bei 201—202° schmelzenden Tetrabenzoyläthers und vor allem die Analyse des Tetra-m-nitrobenzoyläthers sprechen für die obige Formel des Brenzcatechinphtaleïns. Beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140° entsteht Alizarin (6).

Guajacolphtaleïn, $C_6H_4\begin{smallmatrix}(1)C\begin{smallmatrix}C_6H_3\cdot \overset{1}{O}H\cdot \overset{2}{O}CH_3\\C_6H_3\cdot OH\cdot OCH_3\end{smallmatrix}\\ \quad >O\\(2)CO\end{smallmatrix}$, entsteht, wenn man Guajacol (28 Grm.) Phtalsäureanhydrid (15 Grm.) und Zinntetrachlorid (30 Grm.) 3—4 Stunden im Oelbad auf 110—115° erhitzt. Auch dieses Phtaleïn konnte nicht krystallisirt erhalten werden. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit violetter, in concentrirter SO_4H_2 mit kirschrother Farbe. Die Bildung eines krystallisirenden Dibenzoyläthers deutet auf die obige Formel des Guajacolphtaleïns.

Resorcinphtaleïn, Fluoresceïn, (2, 8, 9, 10, 12 a),

$$C_{20}H_{12}O_5 = C_6H_4\begin{smallmatrix}(1)C\begin{smallmatrix}C_6H_3\begin{smallmatrix}<OH\\>O\end{smallmatrix}\\C_6H_3<OH\end{smallmatrix}\\ \quad >O\\(2)CO\end{smallmatrix},$$

ist bereits in dem Artikel: »Farbstoffe, organische« (Bd. IV, pag. 62) beschrieben, sammt denjenigen seiner Abkömmlinge, die für die Farbentechnik von Bedeutung sind (12 a). Die dort gemachten Angaben sind im Nachfolgenden ergänzt. Phtalsäureanhydrid und Resorcin condensiren sich erst bei 200° unter Wasser-

austritt zu Fluoresceïn, setzt man beiden Substanzen entwässerte Oxalsäure zu, so findet die Fluoresceïnbildung bereits bei 110—117° statt (12b). Aus seiner alkalischen Lösung gefällt, bildet das Fluoresceïn gelbe Flocken, welche wohl die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ besitzen und vielleicht das eigentliche Resorcinphtaleïn darstellen, als dessen Anhydrid das Fluoresceïn zu betrachten ist. In dieser Form löst sich das Resorcinphtaleïn in Aether, verliert jedoch leicht Wasser und geht in das gewöhnliche Fluoresceïn über, das in krystallisirtem Zustand von Wasser und den anderen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird, sich dagegen leicht in Eisessig löst. Schmilzt man das Fluoresceïn mit Natronhydrat zusammen, so entsteht zuerst Monoresorcinphtaleïn, $C_{14}H_{10}O_5$, und Resorcin; ersteres liefert bei weiterer Einwirkung von Natronhydrat bei 200° Resorcin und Benzoësäure.

Durch Zinkstaub wird das Fluoresceïn in alkalischer Lösung zu dem farblosen Fluorescin reducirt, welches mit Säuren gefällt, in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Aethers als farbloser, firnissartiger Rückstand hinterbleibt, der sich leicht wieder zu Fluoresceïn oxydirt.

Die Absorptionsspectren des Fluoresceïns und vieler seiner Derivate sind genau untersucht worden (12c).

Fluoresceïncalcium, $C_{20}H_{10}O_5Ca + 4H_2O$; rothbraune Nädelchen mit grünem Reflex.

Fluoresceïnbaryum, $C_{20}H_{10}O_5Ba + 9H_2O$, drüsenförmig vereinigte blättrige Krystalle.

Monäthylfluoresceïn, $C_{20}H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Fluoresceïnkalium mit Bromäthyl auf 120° und bildet hellgelbe, bei 155—156° schmelzende Nadeln.

Diäthylfluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, aus Fluoresceïn und Bromäthyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Tafeln.

Diacetylfluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 200° schmelzen.

Dibenzoylfluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$, bildet aus Aceton umkrystallisirt farblose, bei 215° schmelzende Krystalle.

Substitutionsprodukte des Fluoresceïns. Lässt man Chlor, Brom oder Jod auf Fluoresceïn einwirken, so treten die Halogenatome in die Resorcinreste ein und es entstehen Substanzen, die sich durch ihre prachtvolle rothe Farbe auszeichnen. Andererseits hat man aus gechlorten Phtalsäureanhydriden gechlorte Fluoresceïne erhalten (61). Die hierher gehörigen Substanzen sind, insoweit sie für die Farbentechnik Interesse bieten, früher unter »Farbstoffe, organische« (Bd. IV, pag. 62) abgehandelt, die dort mitgetheilten Angaben werden durch das Nachfolgende ergänzt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Fluoresceïn hat man je nach der in Reaction gebrachten Brommenge ein Mono-, Di- und Tetrabromfluoresceïn erhalten (12a).

Monobromfluoresceïn liess sich weder selbst, noch in Form seiner Acetylverbindung krystallisirt erhalten.

Dibromfluoresceïn bildet rothbraune, derbe Nadeln mit tief dunkelgrünem Glanz. Es schmilzt bei 260—270°.

Diacetyldibromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 208—210° schmelzenden Nadeln.

Tetrabromfluoresceïn oder Eosin, $C_{20}H_8Br_4O_5$, krystallisirt aus Alkohol mit einem Molekül Krystallalkohol, das bei 100° entweicht. Das Kaliumsalz

des Tetrabromfluoresceïns löst sich in concentrirter alkoholischer Kalilauge in der Wärme mit blauer Farbe; aus dieser Lösung wird durch Säuren wahrscheinlich die dem Eosin entsprechende, unbeständige Säure $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ gefällt. Kocht man Eosin mit Schwefelsäure, so erhält man die Verbindung $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$, die aus Aceton in stahlblauen Nadeln krystallisirt und den Charakter einer Säure hat.

Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$, bildet prismatische, undurchsichtige Krystalle, die eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen.

Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 5H_2O$, entsteht durch Umkrystallisiren des vorhergehenden Salzes aus gewöhnlichem Alkohol und krystallisirt im triklinen System.

Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_5OH$, aus dem vorhergehenden Salz durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol. Rothbraune zu Büscheln vereinigte Krystalle mit grüngelber Oberflächenfarbe.

Ammoniumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5(NH_4)_2$, feine, rothe, sehr unbeständige Nadeln.

Calciumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O$, kleine gelbrothe Nadeln mit schwachem, grünem Glanz.

Baryumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5Ba + 2H_2O$, gelbrothe, rhombische Täfelchen, die im durchfallenden Licht gelbroth, im reflectirten glänzend grün erscheinen.

Bleisalz, $C_{20}H_6Br_4O_5Pb$, wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat, das Bleisalz, $C_{20}H_6Br_4O_5(PbOH)_2$, durch Fällen mit Bleiacetat erhalten.

Silbersalz, $C_{20}H_6Br_4O_5Ag_2$, dunkelrother, amorpher Niederschlag.

Das Eosin bildet zwei Reihen von Monalkyläther, farblose und energisch gefärbte; die letzteren, prachtvolle Farbstoffe, sind bereits früher unter »Farbstoffe, organische«, Bd. IV, pag. 63, beschrieben.

Farbloses Monäthyltetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_6Br_4O_3, {OC_2H_5 \atop OH}$, tritt neben dem Diäthyläther auf bei der Einwirkung von Brom- oder Jodäthyl auf Tetrabromfluoresceïnsilber. Durch Auskochen der Reactionsmasse mit 50proc. Alkohol trennt man den Monoäther von dem schwer löslichen Diäthyläther.

Diäthyltetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_6Br_4O_3(OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in deutlich ausgebildeten rothen Krystallen.

Dinitrofluoresceïn (12a). Man löst Fluoresceïn (1 Thl.) in Schwefelsäure (20 Thle.) und versetzt diese Lösung mit auf 0° abgekühlter Salpetersäure (2 Thle.) Rothgelber, amorpher Niederschlag, der sich in Kali mit brauner Farbe löst, die beim Erhitzen in Blau übergeht. Durch Fällen der blauen Lösung mit Säuren erhält man:

Dinitrofluoresceïnhydrat, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$, das aus Alkohol in rothen Krystallen erhalten wird.

Diacetyldinitrofluoresceïn, $C_{20}H_8(NO_2)_2O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln, die sich schwer in Alkohol, Holzgeist und Essigäther, leicht in warmem Eisessig lösen.

Tetranitrofluoresceïn, $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Fluoresceïn mit überschüssiger rauchender Salpetersäure ohne abzukühlen übergossen und nach Vollendung der heftigen Reaction die Reactionsmasse mit Wasser versetzt. Aus Eisessig krystallisirt das Tetranitrofluoresceïn in farblosen, zu Warzen vereinigten Krystallen. Bis 200° bleibt die Verbindung

unverändert, höher erhitzt schmilzt sie unter Zersetzung und verpufft schliesslich. Die in farblosen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung ist nicht genauer untersucht.

Durch Reduction entstehen aus den Nitrofluoresceïnen leicht veränderliche Amidoverbindungen.

Jodderivate des Fluoresceïns und Bromnitrofluoresceïne (12a) sind geschätzte Farbstoffe und früher abgehandelt (Bd. IV, pag. 63, 64). Dort finden sich auch die aus Di- und Tetrachlorphtalsäure erhaltenen gechlorten Fluoresceïne erwähnt, welche mittlerweile durch neuere Untersuchungen etwas genauer bekannt geworden sind. Theoretisch interessant ist, dass sowohl Di- als Tetrachlorfluoresceïn Hydrate bilden, deren Beständigkeit mit der Zahl der Chloratome zunimmt.

Dichlorfluoresceïnhydrat, $C_{20}H_{12}Cl_2O_6 = C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} (1)C \begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ O \end{matrix} \\ (2)CO \end{matrix}$,

verliert 1 Mol. Wasser bereits beim Sieden seiner wässrigen Lösung.

Tetrachlorfluoresceïnhydrat, $C_{20}H_{10}Cl_4O_6$, verliert 1 Mol. Wasser erst beim Erhitzen auf 180—200°. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Tetrachlorfluoresceïn, $C_{20}H_8Cl_4O_5$, ein Diacetylderivat, $C_{20}H_6Cl_4O_5(C_2H_3O)_2$, mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $C_{20}H_6Cl_6O_3$.

Ausserdem ist aus β-Chlorphtalsäureanhydrid und Resorcin ein nicht genauer untersuchtes Mono-β-chlorfluoresceïn erhalten worden (51).

Von Dichlorfluoresceïn ausgehend hat man folgende Farbstoffe gewonnen (62):

Dichloreosin, $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$, liefert alkalische Lösungen, die etwas blauer sind, als die des Eosins.

Dichloreosinkalium, $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2$, dunkel gefärbte Blättchen. Das Natriumsalz brachten P. Monnet u. Co. als Phloxin in den Handel.

Tetrajoddichlorfluoresceïn, $C_{20}H_8Cl_2J_4O_6$. Das Kalium- oder Natriumsalz dieser Verbindung bildet das Rose bengale des Handels.

Fluoresceïnsulfosäure, $C_{20}H_{11}O_5(SO_3H) + H_2O$ (54), aus β-Sulfophtalsäure erhalten, bildet röthlich gelbe Nadeln oder Säulen, die bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren und in alkalischer Lösung eine intensiv grüne Fluorescenz zeigen wie das Fluoresceïn selbst. Das Calciumsalz, $(C_{20}H_9SO_8)_2Ca_3$, besitzt eine mennigrothe Farbe.

Von den beiden Oxy-o-phtalsäuren ausgehend hat man durch Zusammenschmelzen mit Resorcin bei 200° dem Fluoresceïn sehr ähnliche, nicht genauer untersuchte Resorcin-oxyphtaleïne gewonnen (45b, c).

Hydrochinonphtaleïn (3, 5, 7a, 18). Zur Darstellung erhitzt man Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Chlorzinn mehrere Stunden auf 120—130°. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und durch Umkrystallisiren des im Wasser unlöslichen Rückstandes aus verdünntem Alkohol das Hydrochinophtaleïn: $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$, gewonnen. Der alkoholfreie Körper schmilzt bei 226—227°. Aus Wasser krystallisirt das Hydrochinonphtaleïn mit 1 Mol. Krystallwasser. Als Nebenprodukt wird bei der Darstellung des Hydrochinonphtaleïns, besonders wenn man concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel verwendet, Chinizarin In kleinen Mengen erhalten (6). Von verdünnter Kalilauge wird es mit violetter Farbe gelöst.

Diacetylhydrochinonphtaleïn, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, wird aus Methylalkohol in farblosen, bei 210° schmelzenden Krystallen erhalten.

Pentabromhydrochinonphtaleïn, $C_{20}H_7Br_5O_5$, entsteht, wenn man Hydrochinonphtaleïn in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom behandelt. Es krystallisirt aus Nitrobenzol in kleinen Tafeln, die über 300° schmelzen.

Hydrochinonphtalin, $C_{20}H_{14}O_5$, krystallisirt aus Benzol in farblosen Tafeln, die wahrscheinlich ein Molekül Krystallbenzol enthalten, nach dessen Verlust das Phtaleïn bei 202—203° schmilzt. Die farblose alkalische Lösung oxydirt sich leicht unter Rückbildung des Phtaleïns. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe.

Diacetylhydrochinonphtalin, $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Prismen, die bei 190—191° schmelzen.

Kresorcinphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_5$ (42). Diese Verbindung entsteht auf analoge Weise wie das Fluorescein aus Phtalsäure-Anhydrid und Kresorcin, $CH_3(1)C_6H_3(2)OH(4)OH$. Es stellt ein ziegelrothes Pulver dar, dessen alkalische Lösung beim Verdünnen mit Wasser eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt. Die saure Lösung des Kresorcinphtaleïns färbt Seide intensiv gelb. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es eine gegen 260° unter Zersetzung schmelzende Diacetylverbindung. In alkalischer Lösung mit Brom versetzt entsteht ein gelber, dem Eosin im Verhalten sehr ähnlicher Niederschlag.

Orcinphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_5$ (7a, 12a), bildet sich durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (3 Thle.) und Orcin $CH_3(1)C_6H_3(3)OH(5)OH$ (5 Thle.) für sich, oder mit Wasser entziehenden Mitteln; am besten durch zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (5 Thle.) auf 135°. Man wäscht das Rohprodukt mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in verdünnter Kalilauge, kocht einige Zeit, fällt das Orcinphtaleïn mit Essigsäure und krystallisirt es aus Aceton um. Es bildet farblose, rhomboëder-ähnliche Krystalle oder kleine Prismen, die sich beim Erhitzen auf 230° bräunen und bei höherem Erhitzen zersetzen. In Alkalien löst es sich mit intensiv dunkelrother Farbe. Mit Mineralsäuren geht es eigenthümliche unbeständige Verbindungen ein, die sämmtlich intensiv roth gefärbt sind; mit Salzsäure die Verbindung $C_{22}H_{16}O_5 \cdot HCl$.

Monacetylorcinphtaleïn, $C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$, wird erhalten, wenn man Orcinphtaleïn mit Eisessig erhitzt.

Diacetylorcinphtaleïn, $C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$, bildet sich beim Kochen von Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, schwach bläulich schillernden Nadeln, die bei 219—220° schmelzen.

Tetrabromorcinphtaleïn, $C_{22}H_{12}Br_4O_5$, wird durch Bromiren von Orcinphtaleïn in Eisessig erhalten. Es bildet ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver, das sich aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Aceton umkrystallisiren lässt und von Alkalien mit fast schwarzer Farbe aufgenommen wird.

Pentabromorcinphtaleïn, $C_{22}H_{11}Br_5O_5$, wurde durch Bromiren von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol gewonnen.

Orcinphtalin, entsteht aus dem Orcinphtaleïn durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung. In trocknem Zustand kann das Orcinphtalin mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern; setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung desselben in der Wärme concentrirte Salzsäure, so findet sofort Oxydation und Bildung der rothen Verbindung von Salzsäure mit Phtaleïn statt. Das Orcinphtalin wurde nicht krystallisirt erhalten, in Wasser ist es schwer löslich; ausserordentlich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Eisessig.

Diacetylorcinphtalin, $C_{22}H_{16}O_5(C_2H_3O)_2$, bildet aus Benzol umkrystallisirt farblose, würfelähnliche, bei 211° schmelzende Krystalle.

Isorcinphtaleïn (7 b) entsteht ohne Zusatz eines Condensationsmittels beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Isorcin, es ist ein dem Fluoresceïn ähnliches Phtaleïn.

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Farbstoffe, organische, Bd. IV, pag. 64). Das Galleïn (1 a, 2, 26, 3, 15, 35) ist ein Chinon, das sich vom Pyrogallolphtaleïnanhydrid dem weiter unten beschriebenen Hydrogalleïn ableitet und dem wahrscheinlich folgende Strukturformel zukommt:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}\diagup C_6H_2(OH)\diagdown \\ \diagdown C_6H_2(OH)\diagup\end{matrix}O_2>O. \\ \diagdown O \\ (2)CO\diagup\end{matrix}$$

Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit (1-2-3)-Trioxybenzol also mit Pyrogallussäure (oder mit Gallussäure) ohne Zusatz eines Condensationsmittels. Setzt man Schwefelsäure zu, so geht die Reaction einen anderen Weg, es bildet sich ein Trioxyanthrachinon, das Anthragallol, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(OH)_3$.

Das Galleïn zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Hämateïn, dem Farbstoff des Rothholzes. Aus Alkohol scheidet sich das Galleïn mit Krystallalkohol aus. Mit schwefliger Säure vereinigt es sich zu einer Doppelverbindung. Durch schmelzendes Kali wird das Galleïn gespalten in Benzoësäure und Anhydropyrogalloketon, $CO<\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)_2\end{matrix}>O$.

Dibromgalleïn, $C_{20}H_8Br_2O_7$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Galleïn.

Hydrogalleïn, $C_{20}H_{12}O_7 = C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}\diagup C_6H_2(OH)_2\diagdown \\ \diagdown C_6H_2(OH)_2\diagup\end{matrix}O \\ \diagdown O \\ (2)CO\diagup\end{matrix}$. Zinkstaub entfärbt eine alkalische Galleïnlösung in der Kälte. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich das Hydrogalleïn als schwach röthlich gefärbtes krystallinisch erstarrendes Oel aus. In Alkohol, Eisessig und Aceton ist es leicht löslich, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Das Hydrogalleïn ist als das Anhydrid des eigentlichen Pyrogallolphtaleïns zu betrachten. Beim Liegen an der Luft oxydirt es sich langsam, dagegen ist es in saurer Lösung sehr beständig.

Tetracetylhydrogalleïn, $C_{20}H_8O_7(C_2H_3O)_4$. Diese Verbindung entsteht unter Lösung der Chinonbindung durch mehrstündiges Kochen von Galleïn mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, oder durch Erhitzen von Hydrogalleïn mit Essigsäureanhydrid. Aus Benzol krystallisirt es in farblosen, bei 247—248° schmelzenden Blättchen.

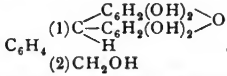
Tetrabenzoylhydrogalleïn, $C_{20}H_8O_7(C_7H_5O)_4$, wird durch Erhitzen von Galleïn mit Benzoylchlorid auf 150—200° erhalten und krystallisirt aus Aceton in feinen, bei 231° schmelzenden Nadeln.

Tetracetyldibromhydrogalleïn, $C_{20}H_6Br_2O_7(C_2H_3O)_4$. Farblose bei 234° schmelzende Blättchen.

Gallin, $C_{20}H_{14}O_7 = C_6H_4<\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_2(OH)_2\diagdown \\ \diagdown C_6H_2(OH)_2\diagup\end{matrix}O \\ \diagdown H \\ COOH\end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine heisse ammoniakalische Galleïnlösung erhalten. Aus

Aether krystallisirt es in farblosen feinen Nädelchen, die sich an der Luft schnell färben. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schon in der Kälte in Cörulin übergeführt.

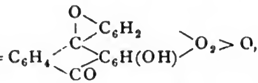
Tetracetylgallin, $C_{20}H_{10}O_7(C_2H_3O)_4$. Farblose, bei 220° schmelzende Blättchen.

Gallol, $C_{20}H_{16}O_6 =$  . Diese dem Phenolphtalol entsprechende, früher von BAEYER Gallin genannte (35) Verbindung bildet sich, wenn man Galleïn mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub längere Zeit erhitzt. Aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallol umkrystallisirt, bildet es fast farblose, glänzende Rhomboëder und Prismen. Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. An der Luft werden die Krystalle des Gallols porcellanartig und zerfallen zu einem röthlichen Pulver.

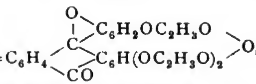
Pentacetylgallol, $C_{20}H_{11}O_6(C_2H_3O)_5$, farblose, kleine, bei 230° schmelzende Blättchen.

Gechlorte Galleïne (1b) erhielt man durch Erhitzen von gechlorten Phtalsäureanhydriden und Pyrogallol. Etwas genauer untersucht ist nur das

Tetrachlorgalleïn, $C_{20}H_6Cl_4O_7 + 2H_2O$. Es bildet aus Alkohol umkrystallisirt ein violettes krystallinisches Pulver, das beim Trocknen bei 180° 2 Mol. Wasser verliert und mit Essigsäureanhydrid eine fast farblose krystallinische Tetracetylverbindung liefert.

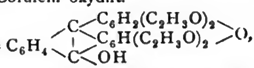
Cöruleïn (2, 3, 27, 31, 35), $C_{20}H_8O_6 =$ 

Darstellung und Eigenschaften dieses durch Echtheit besonders ausgezeichneten Farbstoffes sind früher beschrieben worden (s. »Farbstoffe, organische«, Bd. IV, pag. 64). Durch Destillation mit Zinkstaub wird das Cöruleïn in Phenylanthracen umgewandelt.

Triacetylcöruleïn, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_3 =$ 

entsteht sowohl aus Cöruleïn beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, als durch Oxydation des Tetracetylcörulins. Es krystallisirt aus Eisessig in zarten, rothgefärbten, ausserordentlich leicht zersetzlichen Nadeln, die in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich sind.

Cörulin entsteht sowohl bei der Behandlung des Gallins mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, als auch durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung des Cöruleïns mit Zinkstaub. Das Cörulin ist eine rothe Substanz, die in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz leicht löslich ist und sich an der Luft sehr leicht wieder zu Cöruleïn oxydirt.

Tetracetylcörulin, $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4 =$ 

wird erhalten, wenn man Cöruleïn mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub am Rückflusskühler kocht. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen gelben, bei 256° schmelzenden Nädelchen und geht durch Oxydation in Eisessig mit Kaliumbichromat in Triacetylcöruleïn über.

Phloroglucinphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_7 = C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}\diagup C_6H_2(OH)_2\diagdown \\ \diagdown C_6H_2(OH)_2\diagup\end{matrix}O \\ \diagdown O \\ (2)CO\end{matrix}$ (3, 34),

entsteht durch 6—8stündiges Erhitzen von gleichen Theilen Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid auf 160—170° neben viel ziegelrothen harzigen, in Wasser unlöslichen Substanzen. Es krystallisirt aus Wasser in orangegelben Krusten, die aus mikroskopischen Nädelchen bestehen. Es löst sich in Alkalien mit orangerother Farbe ohne Fluorescenz. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Lösung des Phlorglucinphtaleïns in Natronlauge wird dasselbe in ein nicht weiter untersuchtes Phtaleïn umgewandelt.

Das nicht eingehender untersuchte Oxygalleïn aus α-Oxyphtalsäure $HO(4)C_6H_3\begin{matrix}(1)COOH \\ (2)COOH\end{matrix}$, ist dem Galleïn sehr ähnlich (45b).

Diresorcinphtaleïn, $C_{32}H_{22}O_{10}$ oder $C_{20}H_{12}O_6$ (34). Diese Verbindung wurde durch 6stündiges Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Diresorcin und Chlorzinn oder Schwefelsäure auf 110—115° erhalten. Nach Abgiessen des Chlorzinns wird es durch Umkrystallisiren aus Wasser in silberglänzenden Blättchen erhalten, die an der Luft unter Abgabe von 5½ Mol. Krystallwasser verwittern. Aus Eisessig krystallisirt es in büschelförmig gruppirten, farblosen, langen Nadeln. In Alkalien löst es sich mit indigblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Diresorcinphtalin, $C_{32}H_{24}O_{10}$ oder $C_{20}H_{14}O_6 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern, die 8½ Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern, aus Eisessig in farblosen dicken Prismen. Es schmilzt bei 238°.

Hämatoxylinphtaleïn, $C_{40}H_{30}O_{16}$ (29, 1a) entsteht bei 5stündigem Erhitzen von Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$ (2 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf 150—170°. Es giebt mit Kalihydrat und mit Ammoniak eine purpurrothe Färbung.

Dimethylanilinphtaleïn, $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} \\ \diagdown O \\ (2)CO\end{matrix}$

(30, 39). Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin vereinigen sich unter Wasserabspaltung zu Dimethylanilinphtaleïn, wenn man das Gemisch beider allmählich mit gepulvertem Chlorzink versetzt und zuerst auf 100°, dann auf 120—125° erwärmt. Durch Auskochen mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf entfernt man die unangegriffenen Generatoren des Phtaleïns und reinigt das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rohprodukt durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Statt Phtalsäureanhydrid kann man auch Phtalylchlorid und Dimethylanilin mit Chorzink behandeln, alsdann ist das Dimethylanilinphtaleïn jedoch von einigen Nebenprodukten begleitet, die unter Phtalgrün weiter unten erörtert werden. Aus Alkohol oder Holzgeist krystallisirt das Dimethylanilinphtaleïn in concentrisch gruppirten Prismen, die bei 190—191° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Das Dimethylanilinphtaleïn ist eine zweisäurige Base, aber nur die Salze mit einem Aequivalent Säure sind beständig.

Dichlorhydrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$, wird als farbloser, sehr hygroscopischer Niederschlag beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Phtaleïns erhalten. Platindoppelsalz, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + PtCl_4 + H_2O$,

wird aus stark salzsaurer Lösung des Phtaleïns mit salzsäurehaltigem Platinchlorid als gelblichrother Niederschlag gefällt.

Monochlorhydrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$, entsteht aus dem zweifach salzsauren Salz durch Erhitzen auf 100° oder durch Verdünnen der Lösung des Phtaleïns in Salzsäure mit Wasser und ist ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. Platindoppelsalz, $2C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag, der beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Componenten entsteht.

Pikrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird durch Vermischen der heissen alkoholischen Lösungen der Generatoren in gelben Nädelchen erhalten.

Jodmethylat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CH_3J$. Die Generatoren dieser Verbindung vereinigen sich beim Erhitzen ihrer methylalkoholischen Lösung auf 100°. Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 185° unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzen.

Hexanitrodimethylanilinphtaleïn, $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$, wird durch Eintragen von fein gepulvertem Phtaleïn in concentrirte Salpetersäure erhalten. Aus Eisessig krystallisirt es in gelben, derben, tafelförmigen Krystallen.

Dimethylanilinphtalin, $C_{24}H_{26}N_2O_2 = C_6H_4 \begin{cases} (1)C \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ H \end{cases} \\ (2)COOH \end{cases}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man die salzsaure Lösung des Dimethylanilins so lange mit Zinkstaub, bis durch Natronlauge kein Phtaleïn mehr abgeschieden wird. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Phtaleïn in glänzenden, bei etwa 200° schmelzenden Blättchen. In Aether und Benzol ist das Phtaleïn leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn und fast unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe. Durch Erhitzen mit Barythydrat wird das Dimethylanilinphtalin in Kohlensäure und Leukomalachitgrün oder Tetramethyldiamidotriphenylmethan gespalten.

Phtalgrün, $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(HO)(C_6H_4N(CH_3)_2) \\ CO \end{matrix} \right> C_6H_3N(CH_3)_2$. Dieser mit dem Dimethylanilinphtaleïn isomere grüne Farbstoff bildet sich beim allmählichen Versetzen von Phtalsäurechlorid, Dimethylanilin und Chlorzink neben Dimethylanilinphtalin und Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Das Reactionsprodukt wird von Chlorzink und überschüssigem Dimethylanilin befreit, das Basengemenge in Benzol gelöst und mit Ligroïn das Phtaleïn gefällt. Mittelst der salzsauren Salze lassen sich Phtalgrün und Tetramethyldiamidodiphenylmethan von einander trennen. Möglicherweise ist die grüne Substanz mit Phtalgrün identisch, die entsteht, wenn man p-Diamidodiphenylphtalid mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt (28).

Phtalgrünchlorhydrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$, wird aus Alkohol in grüngelben, mikroscopischen Nädelchen erhalten. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser und bildet mit Chlorzink ein in messinggelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das sich in Wasser mit grüner Farbe löst.

Leukophtalgrün, $C_{24}H_{24}N_2O = C_6H_4 \left< \begin{matrix} C(C_6H_4N(CH_3)_2) \\ | \\ C(OH) \end{matrix} \right> C_6H_3N(CH_3)_2$, wird durch

Kochen der salzsauren Lösung des Phtalgrüns mit Zinkstaub erhalten. Durch Fällen der Benzollösung mit Aether, in dem das Leukophtalgrün schwer löslich ist, erhält man es in harten, kleinen, glänzenden Prismen, die bei 235—236° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich, leichter nur in heissem Benzol, Toluol und Chloroform.

Di-monobromanilinphtaleïn, $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2$ (16). Phtalylchlorid liefert beim Erhitzen mit Bromdimethylanilin eine blauviolette Masse, die man nach Auskochen mit Wasser in Alkohol löst. Durch Fällen mit Aether wird das Monochlorhydrat, $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 \cdot HCl$, ausgeschieden, das aus Alkohol umkrystallisirt in Form stahlblauer Nädelchen erhalten wird. Das Dichlorhydrat, $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 \cdot 2HCl$, wird aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure als schmutzig grüner Niederschlag erhalten. Platinchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung des Monochlorhydrats das Doppelsalz, $2C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 \cdot HCl + PtCl_4$, als tief indigblaues krystallinisches Pulver.

Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Basis ist schwach blauviolett gefärbt. Versetzt man ihre ätherische Lösung mit Pikrinsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag des Pikrates.

Rhodamine nennt man eine Gruppe prachtvoller Phtaleïnfarbstoffe, die man zuerst vom Phtalsäureanhydrid und Abkömmlingen des m-Amidophenols ausgehend gewonnen hat. Sie sind einerseits Phtaleïne von Phenolen, andererseits Phtaleïne von aromatischen Basen (64, 65).

Dimethoxylphtaleïne. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Substanzen diente ein Oxydationsprodukt des Narcotins, die Hemipinsäure oder (3-4-)Dimethoxyl-o-phtalsäure: $\begin{matrix} CH_3O(3) \\ CH_3O(4) \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} (1)COOH \\ (2)COOH \end{matrix}$ (66), beziehungsweise deren Anhydrid.

Dimethoxylfluoresceïn, $C_{22}H_{16}O_7$, liefert mit Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat, $C_{22}H_{14}(COCH_3)_2O_7$.

Tetranitro-dimethoxylfluoresceïn, $C_{22}H_{12}(NO_2)_4O_7$.

Tetrabrom-dimethoxylfluoresceïn, $C_{22}H_{12}Br_4O_7$.

Dimethoxylrhodamine.

Anhang zu den Phtaleïnen.*)

Homofluoresceïn, $C_{23}H_{18}O_5$, nannte H. Schwarz (1) einen in seinen Eigenschaften an das Fluoresceïn erinnernden Farbstoff, den er durch Erwärmen von 10 Grm. Orcin, 20 Cbcm. gesättigter Kochsalzlösung, 80 Cbcm. 10 proc. Aetznatronlösung und 6—8 Cbcm. Chloroform (2) zum gelinden Sieden erhielt. Man gewinnt auf diese Weise das in feinen rothen Nadeln krystallisirende Homofluoresceïnnatrium, das sich mit feurig rother Farbe in Wasser und Alkohol löst und dieser Lösung eine gelbgrüne an Uranglas erinnernde Fluorescenz ertheilt.

Eine lose Verbindung des Homofluoresceïns mit Eisessig scheidet sich aus Eisessig in Gestalt dunkelrother, metallisch grün glänzender Nadeln und Blättchen aus, fast vom Aussehen des Murexids. Bei 100° verliert die exsiccatortrockne Substanz alle Essigsäure und wird dabei schwarzroth. In Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig ist das Homofluoresceïn wenig löslich, in Aether, Ligroïn und

*) 1) H. Schwarz, Berl. Ber. 12, pag. 2183; 13, pag. 543. 2) Tiemann u. Helkenberg, Berl. Ber. 12, pag. 999. 3) Zulkowsky, Monatsh. 3, pag. 465; Ref. Berl. Ber. 15, pag. 2366; Liebig's Ann. 202, pag. 211; 194, pag. 109. 4) Piutti, Gazz. chim. ital. 13, pag. 542; 14, pag. 470; Liebig's Ann. 227, pag. 181. 5) Lellmann, Berl. Ber. 15, pag. 830.

Chloroform und Benzol unlöslich. Alkalien und Erdalkalien lösen es unter Bildung stark fluorescirender Flüssigkeiten.

Man kann sich das Homofluoresceïn nach folgender Gleichung entstanden denken:

$$3C_7H_8O_2 + 2CO = C_{23}H_{18}O_5 + 3H_2O.$$

Die Constitution des Homofluoresceïns ist weder durch seine Synthese noch durch eine glatt verlaufende Spaltung desselben aufgeklärt. Von den analysirten Abkömmlingen des Homofluoresceïns mögen die folgenden erwähnt werden:

Natriumsalz, $C_{46}H_{33}Na_3O_{10} + 2H_4O$,
Baryumsalz, $C_{23}H_{16}BaO_5$,
Silbersalz, $C_{23}H_{16}Ag_2O_5$,
Acetylverbindung, $C_{23}H_{18}O_5 + 2(C_2H_3O)_2O$,
Tetrabromhomoeosin, $C_{23}H_{14}Br_4O_5$,
Hexabromhomeosin, $C_{23}H_{14}Br_6O_5$,
Trijodhomoeosin, $C_{23}H_{15}J_3O_5$,
Hexanitromonoxyhomofluoresceïnhydrat, $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6$, H_2O.

Von der letzteren Substanz sind einige Salze, sowie Reactionsprodukte mit Ammoniak und Cyankalium dargestellt.

Corallin-phtaleïn ist ein von Zulkowsky (3) isolirter Körper, der sich bei der Darstellung von Aurin aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure bildet und den er für isomer mit dem Phenolphtaleïn erklärte. Die Hauptmasse des rohen Corallins besteht nach Zulkowsky aus zwei amorphen Substanzen. Die eine, das Hauptprodukt, ist ein harzartiger Stoff und kein Pigment. Oxydirt man diesen Stoff: das Corallinphtalin, in alkoholischer Lösung mit mangansaurem Natron, so geht er in einen rothen Körper über: das Corallinphtaleïn, die zweite amorphe Substanz im Rohphtaleïn.

Zur Trennung der harzartigen Bestandtheile des rohen Corallins von den krystallisirten behandelt man das in Natronhydrat gelöste Rohprodukt mit schwefliger Säure. Hierbei scheidet sich ein Niederschlag ab, der sich bei Wasserzusatz vermehrt, das harzartige Corallinphtalin, die Pseudorosolsäure.

Azotirte Phtaleïne nannte Piutti (4) eine Klasse von Abkömmlingen des Phtalsäureanhydrides, die er durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit secundären Aminen erhielt. Der Reactionsverlauf, den man schrittweise verfolgen kann, liefert zunächst durch Einwirkung der äquimolekularen Menge des secundären Amins auf Phtalsäureanhydrid die entsprechende Phtalaminsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CO\\ \\(2)CO\end{matrix}\!\!>\!O + R_2'NH = C_6H_4\begin{matrix}(1)CONR_2'\\(2)COOH\end{matrix}.$$

In der Kälte addirt sich ein zweites Molekül des secundären Amins an die Phtalaminsäure unter Bildung eines Ammoniumsalzes:

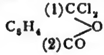
$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CONR_2'\\(2)COOH\end{matrix} + R_2'NH = C_6H_4\begin{matrix}(1)CONR_2'\\(2)CO_2NH_2R_2'\end{matrix}.$$

Daraus entsteht in der Hitze unter Abspaltung von Wasser und intramolekularer Atomverschiebung das azotirte Phtaleïn:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CONR_2'\\(2)CO_2NH_2R_2'\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}(1)C\begin{matrix}NR_2'\\NR_2'\end{matrix}\\ >O \\(1)CO\end{matrix} + H_2O.$$

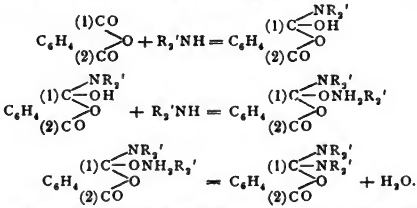
Dass das Phtaleïn als substituirtes Phtalid und nicht als das normale Diamid der o-Phtalsäure aufzufassen ist, schliesst Piutti aus der Identität der von ihm auf dem angegebenen Weg aus Phtalsäureanhydrid und Diphenylamin erhaltenen Verbindung mit der von Lellmann (4)

aus Phtalylchlorid und Diphenylamin gewonnenen Substanz. Für Phtalylchlorid aber ist nach Piutti's Ansicht die unsymmetrische Formel



bewiesen.

Nach Ansicht des unterzeichneten Referenten stellt sich der Reactionsverlauf ungezwungener durch folgende Formeln dar, die keiner weitern Erklärung bedürfen:



Die azotirten Phtaleïne unterscheiden sich nach Piutti von den gewöhnlichen Amiden der Säuren durch ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalihydrate. Die gewöhnlichen Diamide werden von einer mehr oder weniger warmen Kalilauge, die nicht einmal sehr concentrirt zu sein braucht, leicht angegriffen. Die azotirten Phtaleïne hingegen widerstehen auch der concentrirtesten und warmen Kalilauge; um sie zu zersetzen muss man sie mit Kali schmelzen.

Die von Piutti dargestellten azotirten Phtaleïne sind die folgenden:

Aethylanilphtaleïn, $C_8H_4O_2(N\cdot C_2H_5\cdot C_6H_5)_2$, bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 140·5—141·5° schmelzen. Aus Aether umkrystallisirt bildet es centimeterlange Krystalle, die eine charakteristische Zwillingsform zeigen; einzelne Krystallindividuen sind in ihrer Form dem Cölestin ähnlich. Das Phtaleïn ist unlöslich in Wasser.

Aethyl-o-toluidinphtaleïn, $C_8H_4O_2(N\cdot C_2H_5\cdot C_7H_7)_2$, bildet eine Flüssigkeit.

Diphenylaminphtaleïn, $C_8H_4O_2[N(C_6H_5)_2]_2$, entsteht durch mehrstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Diphenylamin am Rückflusskühler oder durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Diphenylamin. Aus Alkohol krystallisirt das Diphenylaminphtaleïn in langen, sternförmig gruppirten, völlig weissen Nadeln, die bei 238—238·5° schmelzen. Aus Aether oder Benzol krystallisirt es in starken Prismen.

Piperilenaminphtaleïn, $C_8H_4O_2(NC_5H_{10})_2$, entsteht durch Erhitzen von Piperidinphtalat auf 210°. Es bildet ein fast farbloses Oel, das sehr allmählich zu Krystallen erstarrt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist.

Conilenaminphtaleïn, $C_8H_4O_2(N\cdot C_8H_{16})_2$, bildet ein dickes, ungefärbtes Oel.

Anschütz.

Phtalsäuren.*) Phtalsäure, $C_8H_6O_4 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$. Laurent erhielt i. J. 1836 durch Kochen von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure die »Naphtalinsäure«, der er die Formel $C_{10}H_6O_5$ (1) zuerkannte. Marignac änderte dieselbe in

*) 1) Laurent, Ann. chim. phys. 61, pag. 114; Ann. Chem. 19, pag. 38. 2) Ann. der Chem. 38, pag. 13. 3) Ann. Chem. 41, pag. 107. 4) Marignac, Ann. Chem. 42, pag. 215. 5) Schunk, Ann. Chem. 66, pag. 197. 6) Gerhardt, Compt. rend. trav. chim. 1849, pag. 222. 7) cf. Strecker u. Wolff, Ann. Chem. 75, pag. 12. 8) Laurent, Compt. rend. 21, pag. 36. 9) Scheibler, Ber. 1, pag. 125. 10) F. Lossen, Ann. Chem. 144, pag. 71. 11) Cailletet, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 28. 12) Persoz, Compt. rend. 33, pag. 433. 13) Hofmann, Ann. Chem. 97, pag. 197. 14) H. Müller u. Warren de la Rue, Ann. Chem. 121, pag. 86. 15) Fittig, Ann. Chem. 148, pag. 11. 16) Weith, Ber. 7, pag. 1057. 17) Piccard, Ber. 12. pag. 579. 18) Guyard, Bull. soc. chim. 29, pag. 247. 19) Carius, Ann. Chem. 148, pag. 60.

$C_8H_6O_4$ um, was von LAURENT anerkannt wurde. Er fand, dass sie auch neben Oxalsäure und andern Produkten beim Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure entsteht (2) und nannte sie, da sie nicht mehr der Naphtalinreihe angehört, »Phtalinsäure« oder »Phtalsäure«. MARIGNAC zeigte, dass dieselbe beim Erhitzen mit Kalk in Benzol und Kohlendioxyd zerfällt (4).

Die von SCHUNK (5) durch Oxydation von Alizarin entdeckte »Alizarinsäure $C_{14}H_{10}O_7$« wurde von GERHARDT (6) mit Phtalsäure identificirt (7). Auch die von LAURENT durch Oxydation von Naphtalin mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltene Naphtessäure (8) wurde von SCHEIBLER (9) und F. LOSSEN als Phtalsäure erkannt und von letzterem auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Naphtalin gewonnen (10).

1847 erhielt CAILLETET beim Erhitzen von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure eine isomere Phtalsäure, die er Terephtalsäure (11) nannte. Durch Oxydation des Römisch-Kümmelöls erhielt PERSOZ 1842 die »Cuminocyminsäure« (12); HOFMANN später die »Insolinsäure«, $C_9H_8O_4$ (13); letzterer erhielt dieselbe Sänre beim Behandeln von Cuminsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und fand sie der Terephtalsäure sehr ähnlich (13); H. MÜLLER und WARREN DE LA RUE zeigten dann die Identität der Säuren (14).

Eine dritte Säure wurde dann von FITTIG durch Oxydation des Isoxylols dargestellt und Isophtalsäure genannt (15).

I. o-Phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH(1)\\COOH(2)\end{cases}$, entsteht ausser nach den bereits erwähnten Methoden durch Oxydation von Purpurin (7) mit Salpetersäure; von o-Toluylsäure mittelst Kaliumpermanganat (16) oder Salpetersäure (17); ferner beim Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Blutlaugensalze und Vitriolöl oder mit Schwefelsäure und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefel- und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin mit Benzoësäure und Natriumbicarbonat; beim Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und Perchloräthan mit Salpetersäure (18); Phtalsäure bildet sich bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure in der Kälte (19); beim

20) WEITH u. BINDSCHEDLER, Ber. 7, pag. 1106. 21) GABRIEL u. WEISE, Ber. 20, pag. 3198. 22) HAEUSSERMANN, Jahresber. 1877, pag. 763 u. 1158. 23) SCHULTZ, Steinkohlentheer, pag. 540; cf. E. FISCHER, Ber. 11, pag. 735; DEPOUILLY, Ann. Chem. 137, pag. 373. 24) BEILSTEIN, u. KURBATOW, Ann. Chem. 202, pag. 215. 25) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 125; GROTH, Jahresber. 1870, pag. 5. 26) SCHROEDER, Ber. 13, pag. 1071. 27) F. LOSSEN, Ann. Chem. 144, pag. 76. 28) ADOR, Ann. Chem. 163, pag. 230. 29) ZINCKE u. BREUER, Ann. Chem. 226, pag. 53. 30) GRAEBE, Ann. Chem. 238, pag. 321. 31) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 29, pag. 247. 32) COLSOU, Ann. chim. phys. (6) 8, pag. 284. 33) STOHMANN, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 303. 34) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 357; über das elektrische Leitungsvermögen der Phtalsäure. 35) FITTIG und BIEBER, Ann. Chem. 156, pag. 242. 36) MILLÉR, J. d. russ. chem. Ges. 11, pag. 256. 37) BIRNBAUM u. REINHERZ, Ber. 15, pag. 460. 38) GUYE, Dissert. Genf 1884, pag. 39. 39) W. WISLICENUS, Ber. 20, pag. 594. 40) WISLICENUS, Ann. Chem. 242, pag. 89. 41) WISLICENUS, Ann. Chem. 242, pag. 30. 42) HERMANN, Ann. Chem. 151, pag. 78. 43) WEITH, Ber. 7, pag. 1059. 44) CARIUS, Ann. Chem. 148, pag. 64. 45) BEAMER u. CLARKE, Ber. 12, pag. 1066. 46) GRÄBE, Ber. 16, pag. 860. 47) MICHAEL, Am. Chem. J. 1, pag. 413. 48) GRÄBE u. BORN, Ann. Chem. 142, pag. 344. 49) SCHREDER, Ber. 7, pag. 705. 50) GERICHTEN, Ber. 13, pag. 419. 51) DACCOMO, Ber. 18, pag. 1164. 52) ZELINSKY, Ber. 20, pag. 1011. 53) SENFF, Ann. Chem. 207, pag. 273. 54) cf. ZINCKE, Ber. 20, pag. 3216. 55) W. WISLICENUS, Ann. Chem. 246, pag. 335. 56) A. HALLER, Compt. rend. 108, pag. 456. 57) R. ANSCHÜTZ, Ber. X, pag. 326. 58) LACHOWICZ, Ber. 17, pag. 1283.

Erhitzen von Anthrachinon mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 270° (20); sowie beim Erhitzen von ω-Trichlor-o-Toluylsäurenitril, $CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren (21).

Darstellung. 1. Im Grossen gewinnt man die Phtalsäure aus Naphtalin $C_{10}H_8$, welches man zunächst in das Tetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, verwandelt, indem man Chlor in den geschmolzenen Kohlenwasserstoff einleitet. Die Masse erhitzt sich dabei so stark, dass mit Wasser gekühlt werden muss, um zu verhindern, dass die Temperatur über 160—170° steigt, wo Verkohlung eintritt.

Man gewinnt das Tetrachlorid auch, indem man 1 Thl. Naphtalin mit Wasser und 2 Thln. Kaliumchlorat zu Kugeln formt und dieselben nach dem Trocknen in 10 Thle. concentrirte Salzsäure einträgt (22). Statt des Kaliumchlorats kann auch Chlorkalk verwendet werden; derselbe wird mit Naphtalin zu Kuchen zusammengepresst.

Das so dargestellte Chlorid wird erst mit Wasser, dann mit Ligroïn gewaschen und dann mit 5—6 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 in flachen Gefässen aus Steingut, welche in einem Luftbade erhitzt werden, erwärmt (23).

Die Säure wird durch Umkrystallisiren gereinigt. In der Technik wird das Produkt sogleich der Destillation unterworfen und so in das Anhydrid übergeführt. —

Ausbeute 30 § vom Naphtalin.

2. Eine andere Methode der Darstellung ist die: Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 im Rohre auf 130° (24), wobei man 40 § der theoretischen Ausbeute erhält.

Die Phtalsäure bildet rhombische Krystalle (25) vom spec. Gew. 1·585 bis 1·593 (26). Ueber ihren Schmelzpunkt liegen verschiedene Angaben vor, was darin seinen Grund hat, dass die Säure beim Erhitzen leicht in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Nach LOSSEN (27) findet das schon bei 184° statt; nach ADOR (28) schmelzen ganze Krystalle bei 213°, ihr Pulver aber bei 203°. Die Phtalsäure ist unlöslich in Chloroform [Trennung von Benzoësäure (29)]; 100 Thle. Wasser lösen bei 11·5° 0·77 Thle.; bei 14° 0·54 Thle.; bei 99° 18 Thle. Phtalsäure (30):

100 Theile	Aether	absol. Alkohol	90 § Alkohol
lösen bei 15°	0·684	10·08	11·7 Thle. (31).

Die Lösungswärme der Phtalsäure in Wasser ist = 4870 Cal.; die Neutrali-

59) GRÄBE, Ber. 17, pag. 1176. 60) cf. F. LOSSEN, Ann. Chem. 144, pag. 76. 61) SCHROEDER, Ber. 12, pag. 1612. 62) ANSCHÜTZ und SCHULTZ, Ann. Chem. 196, pag. 48. 63) FRIEDEL u. KRAFTS, Bull. soc. chim. 35, pag. 503. 64) GABRIEL, Ber. 14, pag. 925 u. 17, pag. 1396. 65) GABRIEL, Ber. 17, pag. 1389. 66) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 251. 67) LUDWIG REESE, Ber. 21, pag. 277. 67a) REULAND, Ber. 22, pag. 3013. 68) ROSER, Ber. 17, pag. 2776. 69) Zeitschr. Chem. 1863, pag. 257; Jahresber. 1863, pag. 393. 70) CLAUS u. HOCH, Ber. 19, pag. 1187. 71) GRAEBE, Ann. Chem. 238, pag. 329. 72) BRÜHL, Ann. Chem. 235, pag. 14. 73) KUHARA, Am. chem. J. 3, pag. 26; cf. V. AUGER, Bull. soc. chim. XLIX, pag. 345. 74) V. MEYER, Ber. 17, pag. 817. 75) GRAEBE u. ZSCHOKKE, Ber. 17, pag. 1176. 76) RAYMANN, Bull. soc. chim. 47, pag. 898. 77) SCHREDER, Ber. 7, pag. 706. 78) Ann. Chem. 42, pag. 219. 79) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 117; Jahresber. 1847/48, pag. 589. 80) LANDSBERG, Ann. Chem. 215, pag. 198. 81) OSSIAN ASCHAN, Ber. 19, pag. 1401. 81a) RACINE, Ann. Chem. 239, pag. 81. 82) LAURENT u. GERHARDT, Jahresber. 1847/48, pag. 605. 83) PIUTTI, Ann. Chem. 227, pag. 185. 84) KUHARA, Am. chim. J. 9, pag. 53. 85) cf. FRÖHLICH, Ber. 17, pag. 2679. 86) FRÖHLICH, Ber. 17, pag. 1808. 87) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 15, pag. 480. 88) PIUTTI, Ann. Chem. 214, pag. 19 ff. 89) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 188. 90) E. LELLMANN, Ber. 15, pag. 830. 91) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 470. 92) ROSER, Ber. 18, pag. 3123. 93) C. GOEDECKEMEYER, Ber. 21, pag. 2684. 94) LAURENT, Ann. Chem. 41, pag. 110. 95) SANDMEYER, Ber. 18, pag. 1499. 95a) GOLDSCHMIDT, Mon. Chem. 9, pag. 679. 96) MICHAEL, Ber. 10, pag. 579. 97) BIEDERMANN, Ber. 10,

sationswärme (durch $NaOH$) = 22066 Cal. (32); die Verbrennungswärme für 1 Grm. = 4·560 Cal. (33, 34).

Von der Chromsäuremischung wird Phtalsäure vollständig verbrannt, weshalb man sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels aus o-Xylol oder andern o-Verbindungen mit zwei Kohlenstoff haltigen Seitenketten darstellen kann (35). Während sie bei der Destillation mit Kalk in Kohlendioxyd und Benzol zerfällt (s. o.), geht sie beim Erhitzen des Gemisches auf 330—350° in Benzoësäure über, welche früher auf diese Weise im Grossen gewonnen wurde. Bei der trocknen Destillation von Calciumphtalat werden dieselben Produkte erhalten wie bei der Destillation von Calciumbenzoat, nämlich vorzugsweise Benzophenon und Benzol, daneben kleine Menge der Kohlenwasserstoffe, $C_{25}H_{20}$ und $C_{13}H_{10}$ (36), sowie Anthrachinon.

Jod wirkt auf phtalsaures Silber bei 120° langsam ein und erzeugt Jodsilber, jodsaures Silber und Phtalsäureanhydrid (37). Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 und Phosphor wirken erst oberhalb 200° unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure ein (38).

Natriumamalgam führt die Phtalsäure in Hydrophtalsäure, $C_8H_8O_4$, über (Unterschied von Iso- und Terephtalsäure).

Trägt man Aethylacetat in ein Gemisch von Diäthylphtalat und Natrium ein, so entsteht eine Säure, $C_9H_6O_2$ (?) (39).

Salze der Phtalsäure. Die normalen Phtalate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich.

Saures Ammoniumphtalat, $C_8H_5O_4(NH_4)$, bildet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des normalen Salzes in schönen rhombischen, sechsseitigen Tafeln, Prismen oder Pyramiden. Wenig löslich in Weingeist (LAURENT, MARIGNAC).

Saures Natriumphtalat, $Na \cdot C_8H_5O_4 + 2H_2O$, bildet lange, glasglänzende Prismen (40)

Natriumphtalat, $Na_2 \cdot C_8H_4O_4$, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt (40).

Kaliumphtalat, $K_2 \cdot C_8H_4O_4$, bildet perlmutterglänzende Täfelchen. Darstellung wie beim Natriumsalz.

pag. 1166. 98) COHN, Ann. Chem. 205, pag. 301. 98a) s. BARBIER, Compt. rend. 107, pag. 918. 99) E. BAMBERGER u. RUD. MÜLLER, Ber. 21, pag 1888. 100) L. REESE in Leipzig, D. R. P. 44268 vom 25. Aug. 1887, Kl. 22. 101) LANDSBERG, Ann. Chem. 215, pag. 181. 102) GRÄBE u. PICTET, Ber. 17, pag. 1174. 103) MICHAEL, Ber. 10, pag. 1645. 104) WALLACH u. KAMENSKI, Ber. 14, pag. 171. 105) GABRIEL, Ber. 22, pag. 1137. 105a) S. GABRIEL, Ber. 20, pag. 2226. 106) REESE, Ann. Chem. 242, pag. 16. 107) DÖBNER, Ann. Chem. 210, pag. 267. 108) PIUTTI, Ber. 16, pag. 1323. 109) MICHAEL und PALMER, Am. chem. J. 9, pag. 202. 110) GABRIEL, Ber. 11, pag. 2260. 110a) LADENBURG, Ber. 9, pag. 1528. 111) GERICHTEN, Ber. 13, pag. 419. 112) GABRIEL u. HENDESS, Ber. 20, pag. 2869. 113) PIUTTI, Ann. Chem. 227, pag. 206. 114) EISENBERG, Ber. 15, pag. 1017. 115) KELBE u. WARTH, Ann. Chem. 221, pag. 169. 116) VANNI, Gazz. chim. ital. 15, pag. 346. 117) MICHAEL, Am. chem. J. 9, pag. 220. 118) LACH, Ber. 16, pag. 1781. 119) HENNIGES, Jahresber. 1882, pag. 545. 120) MÜLLER, Ber. 19, pag. 1498. 121) SCHULZ, Ber. 18, pag. 2463. 122) GABRIEL, Ber. 11, pag. 2262. 123) BANDROWSKI, Ber. 17, pag. 1181. 124) PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 204. 125) HÖTTE, Journ. pr. Chem. (2) 35, pag. 267. 126) HÖTTE, Journ. pr. Chem. (2) 35, pag. 289. 127) PICKEL, Ann. Chem. 232, pag. 233. 128) cf. 124 u. JUST, Ber. 19, pag. 1204. 129) HENRIQUES, Ber. 21, pag. 1618. 130) PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 284. 131) PANEBIANCO, Gazz. chim. ital. 17, pag. 285. 132) ADOR, Ann. Chem. 164, pag. 230. 133) WISLICENUS, Ber. 17, pag. 2179. 134) GRÄBE u. GUYE, Ann. Chem. 233, pag. 241; GRÄBE, u. JUILLARD, Ann. Chem. 242, pag. 220. 135) GRÄBE u. SCHMALZIGANG, Ann. Chem. 228,

Calciumphtalat, $Ca \cdot C_8H_4O_4 + H_2O$, bildet glänzende, rhombische Prismen; ziemlich leicht in Wasser löslich (42, 43).

Saures Baryumphtalat, $(C_8H_5O_4)_2Ba$, ist in heissem Wasser leicht löslich und bildet kleine rhombische Prismen.

Normales Baryumphtalat, $BaC_8H_4O_4$, erhält man durch Fällen des normalen Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid oder beim Vermischen heisser Lösungen der Säure und Aetzbaryt in weissen Schüppchen oder seideglänzenden Nadeln, die auch in heissem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol unlöslich sind (44). Dampft man die Lösung ab, so scheidet sich ein basisches Salz, $Ba_5H_2(C_8H_4O_4)_6$ in krystallinischen Häuten aus (CARIUS, HERMANN, WEITH.) Ein Salz, $3Ba \cdot C_8H_4O_4 + BaO$, krystallisirt in glänzenden, monoklinen Prismen, die leichter löslich sind in Wasser als das neutrale Salz, wenn man heisse Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen heissen Barytwassers giesst.

Bleiphtalat, $PbC_8H_4O_4$, ist ein krystallinischer, aus Schuppen bestehender Niederschlag; wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker erhalten (SCHUNK, CARIUS).

Kupferphtalat, $CuC_8H_4O_4 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden, blauen, rhombischen, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen (HERMANN).

Silberphtalat, $Ag_2C_8H_4O_4$, wird aus heissen Lösungen als krystallinisches Pulver gefällt. Ziemlich leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (MARIGNAC).

Anilinsalz bildet Nadeln. Schmp. 145—146° (45).

Phtalsäureester. Ester der Phtalsäure entstehen einmal durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Säure, sowie von Jodalkylen auf Silberphtalat; dann durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Alkohole. Wie sich aus den physikalischen Eigenschaften der Methylester — für die nach beiden Methoden dargestellten Aethylester konnten Unterschiede nicht nachgewiesen werden — ergeben hat, sind die dabei entstehenden Ester nicht identisch, sondern isomer (46). Die ersteren besitzen die Constitution $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOR\\COOR\end{smallmatrix}$; die letzteren $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OR)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$.

Methylester, $C_8H_4O_4(CH_3)_2$, geruchloses Oel. Siedep. (sowohl für aus dem Silbersalz wie aus Phtalylchlorid dargestellten Ester) 280° bei 734 Millim. Druck. Das specifische Gewicht des Esters beträgt für

---

pag. 130. 136) C. GRÄBE u. P. JUILLARD, Ann. Chem. 242, pag. 214—57. 137) C. GRÄBE, Ber. 8, pag. 1055. 138) KORN, Ber. 17, pag. 3021. 139) DOBREW, Ann. Chem. 239, pag. 98. 140) BAEYER, Ber. 19, pag. 1807. 141) GRÄBE u. BORN, Ann. Chem. 142, pag. 344. 142) MENSCHUTKIN, J. d. russ. chem. Ges. 13, pag. 530. 143) BAEYER, Ann. Chem. 166, pag. 346. 144) BAEYER, Ber. 19, pag. 1810. 145) MIZERSKI, Ber. 4, pag. 558. 146) AUERBACH, Jahresber. 1880, pag. 862. 147) ALÉN, Bull. soc. chim. 36, pag. 434. 148) CLAUS und DEHNKE, Ber. 15, pag. 321. 149) KRÜGER, Ber. 18, pag. 1759. 150) RÉE, Ann. Chem. 233, pag. 236. 151) SORET, J. chem. soc. 49, pag. 528. 152) GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 120. 153) FAUST, Ann. Chem. 160, pag. 64. 154) CLAUS u. KAUTZ, Ber. 18, pag. 1370. 155) cf. OTTERBERG, Ber. 10, pag. 547. 156) CLAUS u. SCHMIDT, Ber. 19, pag. 3175. 157) ROYER, Ann. Chem. 238, pag. 350. 158) OTTERBERG u. WIDMANN, Ber. X, pag. 1843. 195) GRÄBE, Ann. Chem. 149, pag. 18. 160) CLAUS u. WENZECK, Ber. 19, pag. 1166. 161) GNEHM, Ann. Chem. 238, pag. 320. 162) GRÄBE, Ann. Chem. 238, pag. 321. 163) CLAUS u. SPRUCK, Ber. 15, pag. 1403. 164) GRÄBE, Ber. 16, pag. 861. 165) GRÄBE, Ber. 18, pag. 861. 165a) SORET, Jahresber. 1884, pag. 465. 166) RACINE, Ann. Chem. 239, pag. 76. 167) MATTHIS, Ann. Chem. 239, pag. 76. 168) PECHMANN, Ber. 12, pag. 2126. 169) SMITH J. chem. soc. 35, pag. 792. 170) GUARESCHI, Ann. 222, pag. 292. 171) GUARESCHI, Ber. 19, pag. 135; Gazz. chim. ital. 18, pag. 10. 172) NOURRISSON, Ber. 20, pag. 1017. 173) FAUST, Ann. Chem. 160, pag. 62. 174) GUARESCHI, Ann. Chem. 222, pag. 274. 175) BLÜMLEIN, Ber. 17, pag. 2490. 176) FLESSA, Ber. 17, pag. 1482. 177) MARIGNAC, Ann. Chem. 38, pag. 7. 178) GUARESCHI, Ber. 10,

aus Silberphtalat erhaltenen bei 13·5° = 1·2101; bei 16° = 1·2058,
aus Phtalylchlorid „ „ „ = 1·2022; bei „ = 1·1974.

Monoäthylester, $C_{10}H_{10}O_4 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Darstellung: Gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und absoluter Alkohol werden 10 Minuten lang gekocht, darauf in gelinder Wärme der Alkohol verjagt, und der Rückstand in der Kälte mit Baryumcarbonat gesättigt. Aus der Lösung scheidet sich zuerst Baryumphtalat aus (47). — Schweres in Wasser mässig lösliches Oel, das bei der Destillation in Phtalsäureanhydrid und Alkohol zerfällt; theilweise erfolgt diese Zerlegung schon bei 100°. Geht durch Chlorphosphor in den Diäthylester, Chlorwasserstoff und Chloräthyl über. Beim Erwärmen von 3 Mol. Ester (in Benzol) mit 1 Mol. PCl_3 entsteht das Chlorid $C_2H_5O \cdot CO \cdot C_6H_4COCl$, ein unbeständiges Oel (52).

Salze. Silbersalz, $C_{10}H_9O_4 \cdot Ag$, bildet lange, in kaltem Wasser mässig lösliche Nadeln. Baryumsalz, $(C_{10}H_9O_4)_2Ba$ (bei 100°); lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Diäthylester, $C_{12}H_{14}O_7 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Phtalsäurelösung (48). Schmp. 288° (uncorr.) = 295° (corr.).

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Phtalsäure- und Essig-Ester entsteht Natrium-Diketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C \cdot Na \cdot COO \cdot C_2H_5 + H_2O$; aus dessen wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure der freie Ester, $C_{12}H_{10}O_4$, gefällt wird. Derselbe schmilzt unter allmählicher Zersetzung bei 75—78°; ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Wird die angesäuerte Lösung des Natriumsalzes direkt mit Aether extrahirt und mit diesem stehen gelassen, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers farblose Nadeln, $C_9H_6O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} CH_2$ = α-γ-Diketohydrinden. Dieselben bilden mit Phenylhydrazin Phenylhydrazin-Diketohydrinden, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C = N_2HC_6H_5 \\ \diagdown CO \diagup CH_2 \end{smallmatrix}$; mit salpetriger Säure

---

pag. 294. 179) AGUIAR, Ber. 5, pag. 899; BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. Chem. 202, pag. 217. 180) MILLER, Ann. Chem. 208, pag. 240. 181) CLAUS u. MAY, Ber. 14, pag. 1330. 182) GRAEFF, Ber. 15, pag. 1127. 183) MILLER, Ann. Chem. 208, pag. 223. 184) HOENIG, Ber. 18, pag. 3448. 185) cf. OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 358. 186) cf. WALDEN, Z. phys. Chem. 1, pag. 539. 187) MERS u. WEITH, Ber. 15, pag. 2726. 188) BERNTHSEN und SEMPER, Ber. 19, pag. 166. 189) BAEYER, Ber. 10, pag. 1079. 190) BAEYER, Ber. 10, pag. 124. 190a) LOEW, Ann. Chem. 143, pag. 257. 191) GRÄBE, Ber. 18, pag. 1127. 192) RÉE, Ann. Chem. 233. pag. 219. 193) COMSTOCK, Am. chem. J. 5, pag. 110. 194) STOCKES, Am. chem. J. 6, pag. 280. 195) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 18, pag. 167; 20, pag. 937. 196) JACOBSEN, Ber. 16, pag. 1965. 197) BERNTHSEN und SEMPER, Ber. 19, pag. 168. 198) BERNTHSEN und SEMPER, Ber. 18, pag. 210. 199) SCHALL, Ber. 12, pag. 833. 200) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 381. 201) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 42. 202) C. GRÄBE, Ber. 18, pag. 1130. 203) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 186. 204) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 391. 205) GABRIEL, Ber. 17, pag. 2526. 206) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 1552. 207) ROSER, Ber. 17, pag. 2620. 208) MERTENS, Ber. 19, pag. 2373. 209) GABRIEL, Ber. 18, pag. 2452. 210) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 2200. 211) GABRIEL, Ber. 18, pag. 1264. 212) E. FISCHER u. KOCH, Ber. 16, pag. 651. 213) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1013 u. 1680. 214) ROSER, Ber. 18, pag. 3119. 215) WISLICENUS, Ann. 242, pag. 61. 216) NOURRISON, Ber. 19, pag. 2103. 217) HASSELBACH, Ann. Chem. 243, pag. 255. 218) WISLICENUS, Ber. 17, pag. 2181. 219) GABRIEL, Ber. 17, pag. 1389. 220) WEITH u. LANDOLT, Ber. 8, pag. 721. 221) V. MEYER, Ann. Chem. 156, pag. 275, 222) ADOR und MAYER, Ann. Chem. 159, pag. 16. 223) BARTH und SENHOFER,

Isonitrosodiketohydrinden, $C_6H_4\langle{}^{C=NOH}_{CO}\rangle CH_2$ (Blättchen vom Schmp. 197—98°); mit Brom Dibromdiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CBr_2$ (Tafeln vom Schmp. 176 bis 177°) (54).

Aus der obigen Natriumverbindung und Jodmethyl entsteht bei 120° Methyldiketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)COOC_2H_5$; Prismen vom Schmp. 72—74° (55).

Diphenylester, $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$, wird aus Phtalsäurechlorid und Phenol dargestellt (49) und bildet kleine Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 60° (SCHREDER); 70° [GERICHTEN (50)]. Der Ester ist unzersetzt destillirbar und liefert beim Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat Thiophtalsäureanhydrid.

Di-s-Trichlorphenylester, $C_{20}H_8Cl_6O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_2Cl_3)_2$. Krystallpulver; Schmp. 193—94°; wenig löslich in Aether und Alkohol; leicht in Benzol und Chloroform (51).

Phtalylglykolsäureäthylester, $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4(COO\cdot CH_2\cdot COO\cdot C_2H_5)_2$, entsteht aus Chloressigsäureester und Natriumphtalat und bildet eine nicht destillirbare Flüssigkeit (53).

Phtalsäureborneolester, $C_6H_4(COOH)COOC_{10}H_{17}$ und $C_6H_4(COOC_{10}H_{17})_2$, entstehen durch dreitägiges Erhitzen von 2 Mol. Borneol mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 130°; die Ester sind optisch aktiv und zwar bei der Darstellung aus Borneol [$\alpha_{(D)} = +37\cdot35$] rechtsdrehend, bei der Gewinnung aus Borneol aus Baldrianöl [$\alpha_{(D)} = -37\cdot77$] linksdrehend; durch Vermischen von je zwei entsprechenden, entgegengesetzt aktiven Estern erhält man optisch inaktive Ester (56).

$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{COOC_{10}H_{17}}$. Schmp. 164·48°; Mol. Dreh. + 58·38 resp. — 58·27; der inactive Ester schmilzt bei 158·34°.

$C_6H_4\langle{}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOC_{10}H_{17}}$. Schmp. 101·12°; Mol. Dreh. + 79·54; resp. — 79·14; Schmp. des inaktiven Esters 118° (56).

Ann. Chem. 159, pag. 228. 224) RICHTER, Ber. 6, pag. 876 u. 879. 225) CONRAD, Ber. 6, pag. 1395. 226) BAEYER, Ann. Chem. 166, pag. 334. 227) KRINOS, Ber. 10, pag. 1494. 228) SCHREDER, Ann. Chem. 172, pag. 94. 229) SANDMEYER, Ber. 18, pag. 1499. 230) WURSTER, Ann. Chem. 176, pag. 149. 231) KIPPING, Ber. 21, pag. 46. 232) cf. KELBE, Ann. Chem. 210, pag. 20; HEINTZE, Jahresber. 1885, pag. 1502. 233) FITTIG u. STORES, Ann. Chem. 153, pag. 234. 234) SCHREDER, Ber. 7, pag. 708. 235) MÜNCHMEYER, Ber. 19, pag. 1849. 236) BÄYER, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 352. 237) LUCKENBACH, Ber. 17, pag. 1431. 238) BARTH u. SENHOFER, Ber. 8, pag. 1481. 239) LIMPRICHT, Ann. Chem. 180, pag. 92. 240) KÖRNER u. MONSELISE, Jahresber. 1876, pag. 374. 241) BAEYER, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 506. 242) CLAUS u. WYNDHAM, Journ. pr. Chem. 38, pag. 313. 243) WROBLEWSKY, Ber. 15, pag. 1022. 244) HOFFMANN, Ber. 9, pag. 1300. 245) HEINE, Ber. 13, pag. 491. 246) LÖNNIES, Ber. 13, pag. 703. 247) JACOBSEN u. LÖNNIES, Ber. 13, pag. 1556. 248) J. REMSEN u. ILES, Am. chem. J. 1, pag. 122; I. REMSEN u. COALE, daselbst 3, pag. 206. 249) REMSEN u. ILES, Ber. 11, pag. 464. 250) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 900. 251) TIEMANN u. TEIMER, Ber. 10, pag. 1570. 252) HASSE, Ber. 10, pag. 2194. 253) SCHALL, Ber. 11, pag. 828. 254) REMSEN, Ber. 11, pag. 580. 255) BARTH und SCHREDER, Mon. d. Chem. 3, pag. 803. 256) OST, Journ. pr. Chem. (2) 14, pag. 99. 257) KUPFERBERG, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 428. 258) OST, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 305. 259) SCHREDER, Wien. Mon. 1, pag. 437. 260) ZINCKE, Ber. 9, pag. 1762. 261) FRIEDEL u. BALSOHN, Bull. soc. chim. 34, pag. 635. 262) REIMER, Ber. 11, pag. 793. 263) CAILLOT, Jahresber. 1847 48, pag. 728. 264) SCHWANERT, Ann. Chem. 132, pag. 260. 265) REMSEN, Ber. 5, pag. 379. 266) BONZ, Ber. 18, pag. 2305.

Phtalsäureanhydrid, Phtalanhydrid, Phtalyloxyd, $C_8H_4O_3 = C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle O$, entsteht bei der Destillation von Phtalsäure; beim Erwärmen von Phtalsäure mit Acetylchlorid (58); aus Phtalylchlorid und Bleinitrat (59).

Darstellung. Im Grossen gewinnt man das Phtalsäure-Anhydrid durch Sublimation von Phtalsäure in einem Strome von Luft oder besser Kohlendioxyd

Phtalsäure-Anhydrid bildet lange, weisse, biegsame Nadeln, aus rhombischen Prismen bestehend, die bei 128° schmelzen und bei 284·5° (59, 60) sieden; ihr spec. Gew. beträgt bei 4° 1·527 (61).

Beim Glühen mit Kalk entstehen Benzol und Diphenyl (62); beim Erbitzen mit Zinkstaub Diphtalyl, $C_{16}H_8O_4$ (s. u.), und phtalsaures Zink; durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig geht Phtalsäureanhydrid über in Diphtalyl, Hydrodiphtalyl, $C_{16}H_{10}O_4$, und das Anhydrid der Hydroxydiphtalylsäure, $C_{16}H_{14}O_5$.

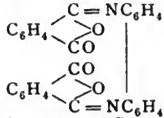
Es verbindet sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Ketonsäuren, so mit Benzol zu Benzoylbenzoësäure, $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle O + C_6H_6 = C_6H_4 \langle {CO \cdot OH \atop CO \cdot C_6H_5}$ (63).

Mit Säureanhydriden vereinigt es sich unter Wasseraustritt; so bildet es mit Acetanhydrid Phtalylessigsäure, $C_{10}H_6O_4$ (s. u.); mit α-Toluylsäure Benzylidenphtalid, $C_6H_4(CO)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$; mit Phenoxylessigsäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOH$; Oxymethylenphtalylphenylester, $C_6H_4(CO)_2 \cdot CH(OC_6H_5)$ (64, 65); bei gelindem Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und Natriumacetat entsteht Aethindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$; bei stärkerem Erhitzen (auf 250°) werden Aethindiphtalid, Isoäthindiphtalid, das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$ und Phtalyläthyliden, $C_{10}H_8O_2$, gebildet. Aehnliche Produkte entstehen aus Phtalsäureanhydrid, Brenzweinsäure und Natriumacetat (66, 68).

Mit Phenolen verbindet sich das Phtalsäureanhydrid leicht zu Phtaleïnen (s. d. Art.); mit Amidophenolen erzeugt es Oxyphtalanil; mit Sarcosin Phtalylsarcosin, $C_6H_4(CO)_2(N \langle {CH_3 \atop CH_2COOH})_2$ (glänzende Nadeln, Schmp. 168°) (67).

267) Michael u. Palmer, Ber. 19, pag. 1376. 268) Nowaschin, J. russ. ch. Ges. 13, pag. 141. 269) Beilstein, Ann. Chem. 133, pag. 42. 270) Berger, Ber. 10, pag. 1742. 271) Schreder, Ber. 7, pag. 707. 272) Sandmeyer, Ber. 18, pag. 1498. 273) Garrick, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 551. 274) Nölting, Ber. 8, pag. 1110. 275) Irelan, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 164, Barth u. Senhofer, Ann. Chem. 174, pag. 242. 276) Limpricht, Ann. Chem. 180, pag. 88. 277) Ahrens, Ber. 19, pag. 1637. 278) Levy u. Andreocci, Ber. 21, pag. 1467. 279) Levy u. Andreocci, Ber. 21, pag. 1959. 280) cf. Baeyer, Ber. 19, pag. 431. 281) Schultz, Ber. 18, pag. 1762. 282) Claus u. Wimmel, Ber. 13, pag. 904. 283) Claus, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 22. 284) Burkhardt, Ber. 10, pag. 145. 285) Skraup u. Brunner, Wien. Mon. 7, pag. 148. 286) Baeyer, Ber. 19, pag. 430. 287) Ascher, Ann. Chem. 161, pag. 2. 288) Schoop, Ber. 14, pag. 223. 289) Hall u. Remsen, Ber. 12, pag. 1434; Burney und Remsen, Amer. chim. J. 2, pag. 405 u. 413. 290) Remsen u. Keiser, Am. chim. J. 5, pag. 170. 291) Noyes u. Walker, Am. chim. J. 9, pag. 94. 292) Fischli, Ber. 12, pag. 621. 293) Jacobsen, Ber. 11, pag. 570. 294) Barth u. Schreder, Ber. 12, pag. 1260. 295) Paterno u. Canzoneri, Jahresber. 1879, pag. 519. 296) Baeyer u. Tutein, Ber. 22, pag. 2179. 297) Herrmann, Ber. 10, pag. 111. 298) Lehmann, Zeitschr. Kryst. 10, pag. 3; Herrmann, Ber. 19, pag. 2229. 299) Herrmann, Ann. Chem. 211, pag. 337. 300) Duisberg, Ann. Chem. 213, pag. 162. 301) Herrmann, Ann. Chem. 211, pag. 372; Ber. 16, pag. 1411; Duisberg, Ber. 16, pag. 133; Ebert, Ann. Chem. 229, pag. 45. 302) Wedel, Ann. Chem. 219, pag. 74. 303) Heymann und Königs, Ber. 20, pag. 2393. 304) Hantzsch und Herrmann, Ber. 20, pag. 2810. 305) Löwy, Ber. 19, pag. 2393. 306) Hantzsch u. Zeckendorff,

Phtalsäureanhydrid (2 Mol.) verbindet sich mit Diphenylin (1 Mol.) bei zweistündigem Erhitzen auf 115—120° zu Phtalodiphenylin,



(67a) (glänzende Blättchen, Schmp. 255—57°).

Phtalsäureanhydrid findet vielfache Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen etc.

Phtalid, $C_8H_6O_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}O$, ist als inneres Anhydrid (γ-Lacton) der o-Oxymethylbenzoësäure aufzufassen, in die es beim Auflösen in kochender Natronlauge übergeht. Es entsteht bei der Reduction von Phtalylchlorid mit Zink und Salzsäure (349); von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (350); beim Kochen von ω_2-Dichlor-o-Xylol o-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit Bleinitratlösung (351); beim Erwärmen von Nitrosophtalimidin mit verdünnter Natronlauge (352); beim Erhitzen von Phtalidcarbonsäure über 180° (353); bei der Oxydation von Phtalalkohol mit verdünnter Salpetersäure (354); beim Einleiten von Bromdampf in Orthotoluylsäure bei 140° (355); beim Erhitzen von o-Xylylenchlorid mit Wasser auf 160—200°.

Darstellung. 1. 8—10 Grm. Phtalylchlorid werden in 400 Cbcm. Aether gelöst, dazu viel Zink gegeben und dann unter Abkühlen mit Salzsäure (1 : 3) allmählich versetzt. Nach 12 Stunden wird die Aetherschicht abgehoben, das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand einige Zeit mit Wasser stehen gelassen und dann mit soviel Ammoniumcarbonat versetzt, dass der Niederschlag von Zinkcarbonat sich löst; dann wird mit Aether ausgeschüttelt, und der Verdunstungsrückstand aus Wasser umkrystallisirt (Hessert).

2. Phtalimid wird mit $1\frac{3}{4}$ Thln. Zinn und Salzsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt, das gelöste Zinn durch Zink ausgefällt, zur sauren Lösung Natriumnitrit zugesetzt, die nach einiger Zeit sich ausscheidende Nitrosoverbindung in warmer Natronlauge gelöst. Die Lösung wird durch Säure zersetzt, und das ausfallende Phtalid durch Destillation gereinigt. Ausbeute 70% der Theorie (Gräbe).

Ber. 20, pag. 2800. 307) Hantzsch u. Zeckendorff, Ber. 20, pag. 1312. 308) Lehmann, Z. phys. Ch. 1, pag. 49. 309) Weber, Jahresber. 1878, pag. 402. 310) Elbs, Journ. pr. Chem. (2) 35, pag. 479. 311) Baeyer und Tutein, Ber. 22, pag. 2188. 312) Gabriel und Weiner, Ber. 21, pag. 2670. 313) Neumann, Ber. 23, pag. 994. 314) Salkowski, Ber. 22, pag. 2142. 315) Gabriel, Ber. 22, pag. 3337. 316) Strassmann, Ber. 21, pag. 576. 317) Brömme, Ber. 21, pag. 2700. 318) Gödeckemeyer, Ber. 21, pag. 2687. 319) Reese, Ann. Chem. 242, pag. 5. 320) Chr. Schmidt, Ber. 22, pag. 3249. 321) Drechsel, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 418. 322) Piutti, Gazz. chim. ital. 16, pag. 2 u. 254. 323) Pellizzari, Ber. 18, pag. 216. 324) Schiff, Ann. Chem. 218, pag. 194. 325) Hofmann, Ber. 13, pag. 1233. 326) Glock, Ber. 21, pag. 2663. 327) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. 138, pag. 68. 328) W. Wislicenus, Ann. Chem. 233, pag. 106. 329) Schrader, Mon. f. Chem. 6, pag. 169. 330) Gabriel, Ber. 20, pag. 2500. 331) Gabriel, Ber. 20, pag. 1203. 332) Gabriel, Ber. 19, pag. 2355. 333) Le Blanc, Ber. 21, pag. 2299. 334) Pulvermacher, Ber. 20, pag. 2493. 335) Gabriel u. Otto, Ber. 20, pag. 2224. 336) Allen u. Underwood, Bull. soc. chim. 40, pag. 100. 337) Mellinghoff, Ber. 22, pag. 3215. 338) Paterno u. Spica, Ber. 10, pag. 1746. 339) Muthmann u. Ramsay, Zeitschr. f. Krystallographie 17, pag. 73. 340) Astié, Ueber die Reductionsprodukte der Phtalsäure. Inauguraldissertation, München 1888. 341) Baeyer, Ann. Chem. 258, pag. 205. 342) Baeyer, Ann. Chem. 245, pag. 142. 343) Baeyer, Ann. Chem. 251, pag. 257 ff. 344) Herb, Ann. Chem. 258, pag. 11 ff. 345) Baeyer, Ann. Chem. 245, pag. 180. 346) Claus u. May, Ber. 14, pag. 1330; Claus u. Haumann, das. 16, pag. 1759. 347) Fischli,

Phtalid bildet Nadeln, die bei 73° schmelzen und bei 281·5° bei 750 Millim.; bei 290° bei 760 Millim. sieden. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht und verbindet sich auch nicht mit Natriumbisulfit. Kaliumpermanganat oxydirt leicht zu Phtalsäure (356); Jodwasserstoff und Phosphor reduciren zu o-Toluylsäure.

Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid oder mit Thiophtalsäureanhydrid entsteht Diphtalyl. In ähnlicher Weise reagirt es mit Oxyphtalsäure und mit Phtalimid.

Phtalid verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $C_8H_6O \cdot N_2H \cdot C_6H_5$; ferner mit Cyankalium zu benzylcyamid-α-carbonsaurem Kalium, $CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2K$. Auch alkoholisches Schwefelammonium wirkt bei 240° unter Bildung eines krystallinischen, schwer löslichen und gegen Hitze sehr beständigen Körpers ein.

Beim Vermischen einer Lösung von Phtalid in absolutem Aether mit einer ebensolchen Lösung von Oxaläther und alkoholfreien Natriumäthylat scheidet sich das Natriumsalz einer Säure $C_{12}H_{10}O_5$ aus, die in bei 121—122° schmelzenden Nadeln (aus Alkohol) krystallisirt und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirt (357).

Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2{<}\substack{CH_2\\CO}{>}O$, existirt in 2 isomeren Modifikationen. Die m-Verbindung (C O : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) entsteht, neben Dichlornaphtochinon, bei der Oxydation von p-Dichlornaphtalin (Schmp. 68°) mit Chromsäure (358). — Es bildet kurze Säulen oder flache Nadeln (aus Alkohol), ist sublimirbar und schmilzt bei 163°. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sowie in Kali, nicht dagegen in Ammoniak und Sodalösung.

Die isomere Verbindung entsteht bei der Reduction von Dichlorphtalsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2{<}\substack{CCl_2\\CO}{>}O$, mit Zinn und Salzsäure (359); sowie leichter durch Behandeln von Nitrosodichlorphtalimidin mit Alkalien. — Krystalle vom Schmp. 122°.

Tetrachlorphtalid, $C_6Cl_4{<}\substack{CH_2\\CO}{>}O$ (360), bildet sich beim Eintragen von $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinkstaub in eine siedende Lösung von 1 Thl. Tetrachlorphtalsäure-

Ber. 12, pag. 619; FILETI u. CROSA, Gazz. chim. ital. 16, pag. 297. 348) HOMOLKA u. LÖW, Ber. 19, pag. 1090. 349) KOLBE u. WISCHIN, Z. Chem. (2) 2, pag. 315. 350) WISLICENUS, Ber. 17, pag. 2180. 351) RAYMANN, Ber. 10, pag. 1180. 352) GRÄBE, Ber. 17, pag. 2598. 353) SCHERKS, Ber. 18, pag. 378. 354) HESSERT, Ber. 10, pag. 1445; 12, pag. 646; 11, pag. 237. 355) HJELT, Ber. 19, pag. 411 u. 2879. 356) BAEYER, Ber. 10, pag. 124. 357) W. WISLICENUS, Ber. 20, pag. 2062. 358) GUARESCHI, Ber. 19, pag. 1155. 359) GOYER, Ann. Chem. 238, pag. 355. 360) GRÄBE, Ann. Chem. 238, pag. 330. 361) RACINE, Ann. Chem. 239, pag. 76. 362) GUARESCHI, Ann. Chem. 222, pag. 282. 363) BIGINELLI, Ber. 19, pag. 1154. 364) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. Chem. 202, pag. 219. 365) HÖNIG, Ber. 18, pag. 345 u. 2747. 366) RACINE, Ann. Chem. 239, pag. 91. 367) RÉE, Ann. Chem. 233, pag. 235. 368) GRÄBE, Ann. Chem. 247, pag. 288 ff. 369) GABRIEL, Ber. 17, pag. 2665. 370) KOTHE, Ann. Chem. 248, pag. 56—71. 371) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 2199. 372) ROSER, Ber. 18, pag. 3115. 373) GABRIEL und MICHAEL, Ber. 11, pag. 1679; ROSER, Ber. 17, pag. 2770 und 2775. 374) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1007. 375) GABRIEL, Ber. 18, pag 24. 376) GABRIEL, Ber. 18, pag. 1264. 377) JACOBSEN u. REIMER, Ber. 16, pag. 1082 u. 2602; D. R.-P. 23188 u. 27785; TRAUB, Ber. 16, pag. 297. 378) GRÄBE, Ber. 17, pag. 2598. 379) BARBIER, Compt. rend. 107, pag. 918. 380) GRÄBE, Ann. Chem. 247, pag. 288 ff. 381) ROYER, Ann. Chem. 238, pag. 356. 382) GRÄBE u. PICTET, Ann. Chem. 247, pag. 302, cf. Ber. 17, pag. 1173. 383) GABRIEL, Ber. 20, pag. 2234. 384) RACINE, Ann. Chem. 239, pag. 87. 385) GABRIEL, Ber. 18, pag. 2442. 386) GABRIEL, Ber. 18, pag. 3470; 19, pag. 830 u. 2354.

anhydrid in 10 Thln. Eisessig; auch durch Reduction von Tetrachlorphtalsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 230°. — Es bildet Krystallnadeln vom Schmp. 205·5°, die kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, reichlich in heissem Toluol sind. Es löst sich langsam in kochender Natronlauge, nicht in Ammoniak und in Sodalösung. Mit Phtalsäureanhydrid bildet es Tetrachlordiphtalyl.

Bromphtalid, $C_6H_3Br{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ ($CO : CH_2 : Br = 1 : 2 : 6$), bildet sich (361) neben Bromtoluylsäure beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit Brom und Wasser auf 140°. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol); sublimirt leicht, schmilzt bei 98—100°, wird von kochendem Wasser wenig, von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu o-Bromphtalsäure.

Bromphtalid, $C_6H_4{<}^{CHBr}_{CO}{>}O$, bildet sich beim Ueberleiten von Bromdampf (1 Mol.) über Phtalid in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 140°. — Kleine Würfel oder Tafeln (aus Aether). Schmp. 85—86°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Permanganat leicht zu Phtalsäure oxydirt.

Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht der Ester, $C_6H_4{<}^{CH\cdot OC_2H_5}_{CO\cdot O}$ (Schmp. 66°); beim Kochen mit Wasser Phtalaldehydsäure, $C_6H_4{<}^{COH}_{COOH}$, neben deren Anhydrid, $C_{16}H_{10}O_5$.

p-Dibromphtalid, (?)$C_8H_4Br_2O_2$ (562), entsteht bei der Oxydation von (1·4) Dibromnaphtalin mit Chromsäure und Eisessig. — Sublimirbare Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 188—189°.

Chlorbromphtalid, $C_6H_2ClBr{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, entsteht bei der Oxydation von Chlorbromnaphtalin (Schmp. 66—67°) mittelst Chromsäure. — Schmp. 179° (363).

α-Nitrophtalid, $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2){<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, ist als Anhydrid der o-Nitrooxymethylbenzoësäure, $OH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$, aufzufassen. Es bildet sich in geringer Menge bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Chromsäure (364). — Blättchen (aus Holzgeist) vom Schmp. 135°. Wenig löslich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Wird von Chromsäure, sowie von verdünnter Salpetersäure bei 140° in α-Nitrophtalsäure übergeführt (365).

p-Nitrophtalid, $C_6H_3\cdot(NO_2){<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ ($CO:CH_2:NO_2 = 1 : 2 : 4$) (365), entsteht, wenn man allmählich und unter Abkühlen in die Lösung von 20 Grm. Phtalimidin in 200 Grm. Vitriolöl die Lösung von etwas mehr als einem Mol. Salpeter in 80 Grm. Vitriolöl giesst, einige Stunden stehen lässt und mit Wasser fällt. — Es bildet lange, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 141°, die unlöslich in kaltem Wasser, Soda und Ammoniak, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Chloroform, Benzol und Eisessig sind. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 140° zu β-Nitrophtalsäure oxydirt; Zinn und Salzsäure reduciren zu Amidophtalid, Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° zu p-Amido-o-Toluylsäure. Von Kalilauge wird es unter Wasseraufnahme zu p-Nitro-o-oxymethylbenzoësäure gelöst und daraus durch Erhitzen über 129° regenerirt.

p-Amidophtalid, $C_8H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2){<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ (365), entsteht aus p-Nitrophtalid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. — Kurze Prismen (aus Chloroform). Schmp. 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas leichter in Chloroform. Wird von Kalilauge zu p-Amido-o-Oxymethylbenzoësäure gelöst.

Salze. Chlorhydrat bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_8H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ (bei 110°), besteht aus mikroskopischen Rhomboëdern.

Amidophtalid, $C_6H_4{<}^{CH(NH_2)}_{CO}{>}O$, entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Bromphtalid, $C_6H_4{<}^{CHBr}_{CO}{>}O$, in Aether oder Benzol (366). — Nadeln (aus Wasser). Schmp. 167° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Alkalien.

Oxyphtalid, $C_8H_6O_3 = (OH)C_6H_3{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, wird dargestellt, indem man durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzene α-Oxyphtalsäure erhaltenes α-Oxyphtalimid mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gelöste Zinn durch Zink fällt und dann die Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Die dann sich abscheidende Nitrosoverbindung wird mit Natronlauge erwärmt, und die Lösung mit Salzsäure gefällt. — Kleine Nadeln, die bei 210° erweichen und bei 222° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in viel heissem Wasser, sowie schwer in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind (367).

Phtalidsulfonsäure, $C_8H_6SO_5 = SO_3H \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, entsteht beim Erwärmen von Phtalid mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit (Hönig). — Lange, farblose, zerfliessliche Nadeln, die in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform nicht löslich sind.

Salze: Bariumsalz, $(C_8H_5SO_5)_2Ba$ (bei 180°), bildet farblose Prismen, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Kupfersalz, $(C_8H_5SO_5)_2Cu + 2H_2O$, bildet grosse, lichtblaue, glänzende Prismen.

Thiophtalid, $C_6H_4{<}^{CO}_{CH_2}{>}S$ oder $C_6H_4{<}^{CS}_{CH_2}{>}O$ (368), entsteht beim Behandeln von Nitrosophtalimidin mit Alkalisulfhydrat. — Nadeln. Schmp. 60°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtiger als Phtalid. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser. Löst sich in warmer Natronlauge allmählich auf unter Bildung von geschwefelter Oxymethylbenzoësäure (Schmp. 127°), die beim Erhitzen auf 140—50° in Wasser und Thiophtalid zerfällt.

Hydrophtalid, $C_8H_8O_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH(OH)}{>}O$, entsteht neben Phtalylpinakon bei der Reduction von Phtalid mittelst Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer, saurer Lösung (Hessert). — Syrup, sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser. Permanganat oxydirt zu Pthalsäure.

Phtalylpinakon, $C_{16}H_{18}O_4 = \begin{matrix} OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \\ OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \end{matrix}$ (?), bildet Nadeln vom Schmp. 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, nicht in Chloroform. Permanganat oxydirt zu Phtalsäure und Diphtalylsäure.

Methylphtalid, $C_6H_4{<}^{CH \cdot CH_3}_{CO}{>}O$ (369), entsteht durch Behandeln der

Acetophenon-o-Carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3\\COOH\end{matrix}$, mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam unter Wasserabspaltung und Addition von 1 Mol. Wasserstoff. — Mit Wasserdämpfen flüchtiges, unzersetzt destillirendes Oel, das unter 0° erstarrt und bei Handwärme schmilzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; schwer in Wasser und Petroleumäther.

Phtalidessigsäure (Lacton der Benzhydrylessigcarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\COOH\end{matrix}); \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH-CH_2\cdot CO_2H\\ >O \\CO\end{matrix} + H_2O,$$

entsteht durch Reduction von Phtalylessigsäure mittelst Natriumamalgam in alkalischer Lösung. — Leicht lösliche, diamantglänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 150—51°.

Dimethylphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}>O$ (370), entsteht beim Kochen von Phtalsäureanhydrid, Jodmethyl und oxydfreiem Zinkstaub. —

Darstellung: 100 Grm. feingepulvertes Phtalsäureanhydrid werden mit 200 Grm. Jodmethyl und überschüssigem, trockenem, oxydfreiem Zinkstaub im Kolben am Rückflusskühler mit Quecksilberverschluss 7—8 Tage lang erhitzt, das Reactionsprodukt gepulvert und mit Dampf destillirt.

Schmp. 67—68°. Siedep. 270—271° oder bei 25 Millim. Druck 159—60°. Löst sich in warmer Kalilauge zu o-Oxyisopropylbenzoësäure, $C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)_2$, die durch Säuren, selbst Kohlendioxyd, wieder in Dimethylphtalid übergeführt wird.

Dimethyldihydrophtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CH(OH)\end{matrix}>O$, entsteht aus dem vorigen durch Reduction mit Natriumamalgam als hellgelbes, amorphes, bei 89—90° schmelzendes Pulver.

Jodwasserstoff und Phosphor erzeugen aus Dimethylphtalid bei 180—200°, o-Isopropylbenzoësäure, $CO_2H\cdot C_6H_4CH(CH_3)_2$ (Schmp. 51°).

Erhitzt man gleiche Theile Dimethylphtalid und Cyankalium 2 Stunden auf 250—60°, löst in Wasser, säuert an, erhitzt auf dem Dampfbade, extrahirt mit Aether, schüttelt das Extract mit Kalilauge durch und säuert an, so fällt o-Propenylbenzoësäure, $CO_2H\cdot C_6H_4(:CH_2)(CH_3)$, aus (Schmp. 60—61°).

Diäthylphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$, aus Phtalsäureanhydrid, Aethyljodid, und Zinkstaub bereitet, ist eine bei 210 Millim. Druck bei 210—14° siedende Flüssigkeit. (Identisch mit der von WISCHIN aus Phtalylchlorid und Zinkäthyl erhaltenen Verbindung ?).

Phtalid-α-Propionsäure (Lacton der Benzhydrylpropioncarbonsäure),

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH(CH_3)CO_2H\\ >O \\CO\end{matrix}$$

, entsteht aus Phtalylpropionsäure (s. unten) und Natriumamalgam. — Farblose, glasglänzende Nadeln. Schmp. 140°. Wenig löslich in kaltem Wasser (371).

Phtalid-β-Propionsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH_2CO_2H\\ >O \\CO\end{matrix}$, aus β-Benzoylpropion-o-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot CH_2CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, und Natriumamalgam bereitet, bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 121°.

Aethylidenphtalid, $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot CH_3}_{CO}\rangle O$, bildet sich bei längerem Kochen des Doppelacetons, $\begin{matrix} C_6H_4 - C - CH_2 - CH_2 \\ | \quad \diagup \diagdown \quad\quad | \\ CO - O \quad O ——— CO \end{matrix}$, und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf (372). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmp. 67—69°. Geht beim Kochen mit Alkalien in Propiophenoncarbonsäure über.

Aethylendiphtalimid (Aethindiphtalyl), $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot CH=C}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{CO}\rangle C_6H_4$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und Natriumacetat auf 240—250°. — Zolllange, gelbe, oberhalb 350° schmelzende Nadeln (aus Nitrobenzol); unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in heissem Eisessig, leichter in heissem Nitrobenzol etc. Geht durch Kochen mit Kalilauge in Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{COCH_2-CH_2CO}_{COOH\cdot COOH}\rangle C_6H_4$, (Schmp. 172°) über (372).

Isopropylidenphtalid, $C_6H_4\langle{}^{C=C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O$, bildet sich beim Erhitzen von gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure mit 0·3 Thln. Natriumacetat auf 250°; sowie beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Pyroweinsäure und Natriumacetat auf 220—230° (373). — Gelbliche Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmp. 96°. Alkalien führen es in Benzoylisopropyl-o-carbonsäure über; Natriumamalgam erzeugt

Isopropylphtalid, $C_6H_4\langle{}^{CH\cdot CH(CH_3)_2}_{CO}\rangle O$; mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel.

Propindiphtalyl, $C_6H_4\langle{}^{C=C(CH_3)-CH=C}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{CO}\rangle C_6H_4$, bildet sich, neben Isopropylidenphalid aus Pyroweinsäure und Phtalsäureanhydrid. — Feine, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), die oberhalb 280° schmelzen.

Benzylidenphtalid, $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot C_6H_5}_{CO}\rangle O$, aus Phtalsäureanhydrid, Phenylessigsäure und Natriumacetat bereitet, bildet lange, farblose Prismen vom Schmp. 98—99°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Geht durch heisse, verdünnte Alkalien in α-Desoxybenzoïncarbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{COCH_2C_6H_5}_{CO_2H}$ (Schmp. 74—75°), über (374). Jodwasserstoff und Phosphor reduciren (375) zu Dibenzyl-o-carbonsäure, $C_6H_4\langle{}^{CH_2CH_2C_6H_5}_{CO_2H}$; Natriumamalgam in alkalischer Lösung zu

Benzylphtalid, $C_6H_4\langle{}^{CH\cdot CH_2C_6H_5}_{CO}\rangle O$; farblose, lange Nadeln vom Schmp. 56—57°.

Cyanbenzylidenphtalid, $C_6H_4\langle{}^{C=C(CN)\cdot C_6H_5}_{CO}\rangle O$, bildet sich bei zweistündigem Erhitzen von 9 Thln. Benzylcyanid, 13 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat. — Feine, gelbliche Nadeln. Schmp. 164—165·5° (376).

Nitrobenzylidenphtalid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = C(NO_2)\cdot C_6H_5 \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}\right.$, bildet gelbliche, glitzernde Blättchen, die bei ca. 195° unter Zersetzung schmelzen und bei 210° vollständig in Phtalsäureanhydrid und Phenylcyanat zerfallen. Löst sich in verdünnter Natronlauge zu dem Salze $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(ONa)CNa(NO_2)C_6H_5 \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}\right.$, das durch verdünnte Säuren in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan, $C_6H_5NH_2NO_2$, zerfällt. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren zu

Isobenzylidenphtalid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = CHC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ CO - O \end{matrix}\right.$ (375); glatte Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 90—91°; in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien geht es unter Wasseraufnahme in β-Desoxybenzoïncarbonsäure, $C_6H_4\langle\begin{matrix} CHCOC_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$ (Schmp. 162—163°).

Chinolinphtalon (Phtalylchinaldin), $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = CH\cdot C_9H_6N \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}\right.$, entsteht aus Chinaldin und Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Chlorzink bei 200°. — Feine, gelbe Nadeln von Schmp. 234—235°, die sublimirbar, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether sind (377).

Phtalimidin, $C_8H_7NO = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\rangle NH$, entsteht bei der Reduction von Phtalimid mit Zinn und Salzsäure (378), beim Erhitzen von Phtalid im Ammoniakstrome.

Darstellung (379): Phtalimid in Eisessig wird mit der berechneten Menge granulirten Zinns versetzt und allmählich bei 0° gesättigte Salzsäure zugefügt; wenn alles gelöst ist, wird mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, auf $\frac{1}{3}$ eingedampft und mit Soda gefällt.

Es bildet Nadeln oder Säulen. Schmp. 150°. Siedep. 337° bei 733 Millim. Druck. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht o-Xylol.

Bildet ein Tribromid, $(C_8H_4NO)_2Br_3$, das bei 150° unter Zersetzung schmilzt und bei der Zinkstaubdestillation GABRIEL's Phenylisochinolin liefert.

Salze (380). Chlorhydrat, $C_8H_7NO\cdot HCl$, giebt beim Eindampfen mit Wasser die Salzsäure theilweise ab.

Goldsalz, $(C_8H_7NO)_2HClAuCl_3$, bildet dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 175—176°.

Pikrat, $C_8H_7NO\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, stellt hellgelbe Tafeln vom Schmp. 140° dar.

Acetylphtalimidin, $C_8H_6NO\cdot C_2H_3O$, farblose Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Silbersalz ist eine weisse, in Ammoniak lösliche Fällung.

Nitrosophtalimidin, $C_8H_6N_2O_2 = C_8H_6NO(NO)$, entsteht beim Versetzen der Lösung von salzsaurem Phtalimidin mit Natriumnitrit (378). — Gelbe Nadeln vom Schmp. 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heissem Alkohol. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure oder Reduction in Phtalimidin zurückverwandelt. Warme verdünnte Natronlauge erzeugt Phtalid resp. Oxymethylbenzoësäure.

Nitrophtalimidin, $C_6H_4\langle\begin{matrix} CH(NO_2) \\ CO \end{matrix}\rangle NH$ (380), entsteht beim Erwärmen von Phtalimidin mit 5 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Salpetersäure 1 bis 2 Stunden auf 30—40°. — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), Schmp. 210°. Daneben entsteht wenig Dinitrophtalimidin (Schmp. 195°).

Dichlorphtalimidin, $C_8H_5Cl_2NO = C_6H_2Cl_2\left\langle {CH_2 \atop CO} \right\rangle NH$, entsteht beim Behandeln von Dichlorphtalimid mit Zinn und Salzsäure (381). — Krystalle vom Schmp. 210°. Liefert eine Nitrosoverbindung, aus der durch Salzsäure das Dichlorphtalimidin regenerirt wird.

Pseudophtalimidin, C_8H_7NO, entsteht in Form des Chlorhydrats beim Erhitzen von a-Chlor-o-Toluylsäureamid auf 150—160°. Das Chlorhydrat, C_8H_7NOHCl ist flüssig; nicht flüchtig (383). Beim Behandeln mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Oxychlorid entsteht viel o-Chlorbenzylcyanid. Beim Kochen mit Acetanhydrid wird Phtalid gebildet.

Chloroplatinat, $(C_8H_7NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet orange, flache, spitze Nadeln.

Pikrat, $C_8H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ist ein gelber, krystallinischer, gegen 210° schmelzender Niederschlag.

Methylphtalimidin, $C_8H_6ONCH_3$, entsteht durch Reduktion von Methylphtalimid mit Zinn und Salzsäure (382), ferner durch Digestion von Phtalimidin mit Jodmethyl und alkoholischem Kali (379).

Goldsalz, $(C_9H_9NO)_2HCl \cdot AuCl_3$.

Aethylphtalimidin, $C_8H_6ONC_2H_5$, ist eine schwierig erstarrende Base. Schmp. 45°.

Goldsalz, $(C_{10}H_{10}NO)_2HClAuCl_3$, bildet goldgelbe Säulen vom Schmp. 145°.

Phenylphtalimidin, Phtalidanil, $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle {CH_2 \atop CO} \right\rangle N(C_6H_5)$, entsteht beim Erhitzen von Phtalid mit Anilin auf 200—220° (354); durch Reduktion von Phtalanil mit Zinn und Salzsäure (382); schliesslich beim Erwärmen des Phenylhydrazinderivates der Phtalaldehydsäure mit Zinn und Salzsäure (384). Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 160°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in Chloroform und Benzol. Wird durch Kochen mit conc. Alkalien und Säuren nicht zerlegt. Chromsäure und Essigsäure oxydiren zu Phtalanil und Permanganat langsam zu Phtalanilsäure.

Benzylphtalimidin, $C_6H_4\left\langle {CH \cdot CH_2C_6H_5 \atop CO} \right\rangle NH$, entsteht durch vierstündiges Erhitzen von Benzalphalimidin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170°. — Blättchen vom Schmp. 135—137° (376). Giebt eine Nitrosoverbindung, $C_6H_4\left\langle {CH \cdot CH_2C_6H_5 \atop CO} \right\rangle NNO$, die schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 92—93° bildet.

Oxynitrobenzylphtalimidin, $C_6H_4\left\langle {C(OH) \cdot CHNO_2 \cdot C_6H_5 \atop CO} \right\rangle NH$, entsteht neben Nitrobenzalphtalimidin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalphtalimidin oder auf Desoxybenzoïncarbonsäureamid (in Benzol). — Farblose Rhomben. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol spaltet es sich in Phtalimid und Nitromethylbenzol. Mit Acetylchlorid bildet es Nitrobenzalphtalimidin (435).

Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl), $C_6H_4\left\langle {C = CH \cdot C_6H_5 \atop CO} \right\rangle NH$, entsteht durch Einwirkung von α-Desoxybenzoïncarbonsäure, sowie bei 2—3stündigem Erhitzen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. — Hellgelbe Schuppen vom Schmp. 182—183° (376, 385).

Chlorbenzolphtalimidin, $C_{15}H_{10}ClNO$, entsteht durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen von Benzolphtalimidin mit Phosphorpentachlorid auf 100°. — Lange, schwach bräunliche Nadeln vom Schmp. 230—232° (385).

Brombenzalphtalimidin, $C_{15}H_{10}BrNO$, bildet diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 210—211° (385).

Nitrobenzalphtalimidin (s. o.), $C_6H_4\left<\begin{matrix}C=C(NO_2)C_6H_5\\ >NH \\ CO\end{matrix}\right.$, bildet grosse, gelbe, zackige Schuppen. Schmp. 199° (376, 386).

Nitrobenzolphtalamidinsäure, $C_6H_4\left<\begin{matrix}CNH_2\cdot CHNO_2\cdot C_6H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right.$, wird aus der vorigen Verbindung durch Verseifen gewonnen (385). — Feine, schwefelgelbe Kryställchen, die bei ca. 145° sintern und bei 147—150° unter Aufschäumen schmelzen, um dann wieder zu erstarren.

Salze. Baryumsalz, $C_{15}H_{11}N_2O_4Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln oder derbe Prismen.

Silbersalz, $C_{15}H_{11}N_2O_4Ag$, ist ein gelblichweisses, krystallinisches Pulver.

Aethylester, $C_{15}H_{11}N_2O_3\cdot C_2H_5$, bildet derbe, schwefelgelbe Krystallkörner, die bei 154—155° unter Aufschäumen und Uebergang in Nitrobenzolphtalimidin schmelzen.

Benzalphtaläthimidin, $C_6H_4\left<\begin{matrix}C=CH\cdot C_6H_5\\ >NC_2H_5 \\ CO\end{matrix}\right.$ (385), entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Aethylamin und Benzylidenphtalid, Lösen des Produktes in Eisessig und Versetzen mit siedendem Wasser. — Blättchen (aus Alkohol), die gegen 70° sintern und bei 75—77° schmelzen.

Isobenzalphtalimidin, $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH=C\cdot C_6H_5\\ | \\ CO\cdot NH\end{matrix}\right.$, wird durch Eindampfen einer Lösung von β Desoxybenzoïncarbonsäure in Ammoniak, oder besser, durch 10stündiges Erhitzen von Isobenzalphlalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt. — Diamantglänzende Krystalle vom Schmp. 197°. Wenig löslich in kaltem, etwas besser in heissem Alkohol (385, 386).

Phtalylchlorid, $C_8H_4O_2Cl_2$, wurde zuerst von Hugo Müller durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure (69) erhalten und seine Bildung nach folgender Gleichung angenommen,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot Cl\\ CO\cdot Cl\end{matrix}\right. + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Seine nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, dass ihm wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}\right>O$ zukommt, so dass seine Bildung durch folgende zwei Reactionsphasen zu erklären wäre:

$$1.\quad C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{matrix}\right. + PCl_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>O + POCl_3 + 2HCl.$$

$$2.\quad C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>O + PCl_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}\right>O + POCl_3.$$

Phtalylchorid entsteht auch nach der zweiten Gleichung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäureanhydrid (70).

Darstellung: Man erhitzt Phtalsäureanhydrid mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid 12—14 Stunden lang im Rohre auf 170° (70) oder 1—2 Stunden lang auf 180—200° (71).

Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 726 Millim. Druck bei 275·4° siedet und welche bei 0° erstarrt; ihr spec. Gewicht ist bei 20° = 1·4089, Brechungsvermögen h^{α}= 1·56237 (72). Wird vom Wasser und selbst heisser Sodalösung nur langsam zersetzt. Erhitzt man es mit molecularem Silber, so entstehen Di-

phtalyl, $C_{16}H_8O_4$, Phtalsäureanhydrid und etwas Diphtalsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht Phtalid, $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}O$; mit Essigsäure und Natriumamalgam Phtalylalkohol, $C_6H_4{<}{}^{CH_2OH}_{CH_2OH}$.

Erhitzt man Phtalylchlorid mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 210°—220°, so entstehen zwei isomere Chloride $C_8H_4Cl_4O$, welche beide monosymmetrische Krystalle bilden; das eine schmilzt bei 47°, das andere, das auch durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalid entsteht, bei 88° und siedet bei 274° (70). Beide Chloride verhalten sich chemisch identisch; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge gehen sie in Phtalsäure über, Phenol verwandelt sie in den Phenylester, $C_6H_4(CO)C(OC_6H_5)_2O$; was auf eine physikalische Isomerie hindeutet, doch schlugen alle Versuche, die eine Verbindung in die andere überzuführen, fehl (v. GERICHTEN).

Bei Anwendung grösserer Mengen PCl_5 entstehen Mono- und Dichlorbenzoësäure, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzole (70).

Phtalylchlorid liefert mit Natriumacetessigester Phtalylacetessigester, $C_{12}H_7O_5\cdot C_2H_5$; mit Natriummalonsäureester Phtalylmalonsäureester,

$$C_6H_4{<}{}^{C = C(CO\cdot OC_2H_5)_2}_{CO}{>}O,$$

die beide durch alkoholisches Ammoniak gespalten werden in das entsprechende Amid, Alkohol und Phtalyldiamid, $C_6H_4{<}{}^{C{<}{}^{NH_2}_{NH_2}}_{CO}{>}O$.

Gasförmiges Ammoniak führt Phtalylchlorid in Phtalimid; wässriges in Phtalaminsäure über (73).

Mit Zinkäthyl entsteht eine Verbindung $C_6H_4{<}{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO}{>}O$ (Schmp. 51°) (74).

Natriumsulfhydrat und Arsentrisulfid erzeugen aus Phtalylchlorid Thiophtalsäureanhydrid.

Thiophtalsäureanhydrid = Phtalylsulfid,

$$C_8H_4O_2S = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}S\ (?) = C_6H_4{<}{}^{CS}_{CO}{>}O\ (?),$$

entsteht aus Phtalylchlorid und Natriumsulfhydrat (75); oder aus Phtalylchlorid und Arsentrisulfid (76), beim Erwärmen von Phtalsäurediphenylester mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht das Kaliumsalz der Thiophtalsäure, $C_8H_4O_2S_2K_2$; dasselbe scheidet beim Zerlegen mit Salzsäure sogleich das Anhydrid aus (77).

Darstellung: Man tröpfelt Phtalylchlorid in eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumsulfhydrat, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Thiophtalsäureanhydrid bildet Blättchen (aus Alkohol) oder oft mehrere Zoll lange Nadeln, die bei 114° schmelzen und bei 284° sieden. Wenig löslich in Wasser, lösen sie sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Chloroform. Beim längeren Kochen mit Natronlauge zerfallen sie in Schwefelwasserstoff und Phtalsäure. Durch Chlorwasserstoff in absolut alkoholischer Lösung entsteht bei 150° Phtalsäureester; mit Ammoniak Phtalimid; mit Resorcin und Vitriolöl ein Thiofluoresceïn.

Phtalaminsäure, $C_8H_7NO_3 = C_6H_4{<}{}^{CO\cdot NH_2}_{CO\cdot OH}$; das Ammoniumsalz der-

selben gewann MARIGNAC durch Auflösen von Phtalanhydrid (»wasserfreier Naphtalinsäure«) in Ammoniak und nannte es Naphtalamid (78); dasselbe erhielt LAURENT, als er Ammoniak zu einer heissen, weingeistigen Lösung des Anhydrids setzte (79). — Das Baryumsalz bildet sich, wenn man Phtalimid mit Barytwasser kocht (73), und das Kaliumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen von Kaliumphtalimid mit Wasser (80).

Die freie Säure erhält man leicht, wenn man Phtalimid 1—2 Stunden mit 25proc. Kalilauge stehen lässt und darauf mit Salzsäure schwach übersättigt. Dann scheidet sich die Phtalaminsäure allmählich in grossen, kurzen, wasserhellen Prismen aus, die bei 148—149° schmelzen und, wenige Grade höher erhitzt, in Phtalimid und Wasser zerfallen (81). Sie schmeckt rein sauer; ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wird davon langsam, schnell beim Kochen, in saures Ammoniumphtalat verwandelt; sie ist ferner leicht in Alkohol, wenig in Aether und Benzol löslich und löst sich nicht in Ligroïn.

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4C_8H_6NO_3$, bildet kleine, in Ammoniak sehr leicht lösliche Prismen.

Kaliumsalz, $K\cdot C_8H_6NO_3$, bildet feine Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen (80). Baryumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als amorphes Pulver $(C_8H_6NO_3)_2Ba$ gefällt (73); durch Behandeln des Silbersalzes mit Chlorbaryum erhält man es als strahlig-krystallinische Masse; es ist in Wasser leicht löslich und wird aus der Lösung durch Alkohol als Krystallpulver, $(C_8H_6NO_3)_2Ba + H_2O$, gefällt (80).

Bleisalz ist unlöslich in Wasser.

Silbersalz, $Ag\cdot C_8H_6NO_3$, bildet feine, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Nadeln, die sich beim Kochen mit Wasser zu Phtalamidsilber (?) zersetzen (80)

Phenylphtalaminsäure (Phtalanilsäure),

$$C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix},$$

entsteht bei kurzem Kochen von Phtalanil (s. u.) mit wässrigem Ammoniak und Alkohol (82). — Blättchen vom Schmp. 192°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Phtalanil und Wasser. Das Ammoniaksalz giebt mit Blei- und Silber-Salzen Niederschläge.

Aethylphenylphtalaminsäure, $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot N\cdot(C_2H_5)C_6H_5\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix}$, wird erhalten durch Auflösen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in 2 Mol. Aethylanilin, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether (83). — Oel, das nach längerem Stehen Krystalle abscheidet; schwerer als Wasser. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Concentrirte Salzsäure spaltet es in Aethylanilin und Phtalsäure.

Salze. Kupfersalz, $(C_{16}H_{14}NO_3)_2Cu$ (bei 90°), stellt ein in kaltem Wasser etwas lösliches, unter kochendem Wasser zu einem grünen Harze schmelzendes, hellblaues Pulver dar, das schon bei 100° Aethylanilin verliert und bei höherer Temperatur in Aethylanilin und Phenylphtalimid zerfällt.

Aethylanilinsalz, $C_{16}H_{15}NO_3 + C_6H_5NH(C_2H_5)$, wird durch Eintragen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in die Lösung von 2 Mol. Aethylanilin in wenig Alkohol gewonnen. — Harz; sehr löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether; geht bei 200° in Aethylanilphtaleïn, $C_{24}H_{24}N_2O_2$, über.

Diphenylphtalaminsäure, $C_{20}H_{15}NO_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot N(C_6H_5)_2\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix}$. Darstellung: Gleiche Mol. Phtalsäureanhydrid und Diphenylamin werden zusammengeschmolzen und eine Stunde lang auf 250° erhitzt, das Produkt wird in wenig

warmem Alkohol gelöst, aus der Lösung durch Ammoniak überschüssiges Diphenylamin gefällt und das Filtrat eingeengt. Es krystallisirt Diphenylphtalaminsäure aus; aus der Mutterlauge wird durch weiteres Eindunsten, Fällen mit Salzsäure und Behandeln des Niederschlages mit kochendem Wasser und darauf mit Aether der Rest der Säure gewonnen (83). — Grosse Warzen oder kleine glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmp. 147—148°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Aethylanilin entsteht Aethylphenylphtalaminsaures Diphenylamin. — Das Ammoniaksalz lässt beim Behandeln mit Silbernitratlösung ein Silbersalz, $C_{20}H_{14}NO_3Ag$, als in Wasser etwas lösliches Krystallpulver fallen.

o-Tolylphtalaminsäure, $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot NH(C_6H_4CH_3) \\ COOH \end{cases}$, entsteht bei mehrstündigem Kochen von o-Tolylphtalimid mit concentrirtem wässrigem Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure (84, 85). — Feine, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln (aus Alkohol).

Salze. Baryumsalz, $(C_{15}H_{12}NO_3)_2Ba$ (bei 100°) wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Bleisalz, $(C_{15}H_{12}NO_3)_2Pb$ (bei 100°) ist ein Niederschlag; durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig entsteht ein Bleisalz, das bei 100° die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}NO_3Pb$ hat.

Silbersalze: $C_{15}H_{11}NO_3Ag_2$; und $C_{15}H_{12}NO_3Ag$ ist ein voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Phtalpseudocumidsäure, $C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_4 \begin{cases} CONHC_6H_2(CH_3)_3 \\ COOH \end{cases}$, entsteht bei $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen von Phtalsäurecumid mit alkoholischem Kali (86) und bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig lösen und bei 179° unter Zerfall in Wasser und Phtalpseudocumid schmelzen.

Phenacylphtalaminsäure, $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_4 \begin{cases} CONHCH_2COC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$ entsteht durch Auflösen von Phenacylphtalimid (s. u.) in warmer alkoholischer Kalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure. — Kleine Nadeln aus Eisessig, die bei 160° schmelzen. Zerfällt durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Rückfluss in Phtalsäure und α-Amidoacetophenon. Giebt schön krystallisirende Silber- und Kupfersalze (93).

Oxytrimethylendiphtalaminsäure, $CH \equiv (OH)(CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$, entsteht durch Kochen von 1 Mol. β-Oxytrimethylendiphtalimid (s. u.) mit 2 Mol. Kalilauge und Versetzen mit Salzsäure. — Sehr hygroscopisch. Schmilzt bei ca. 120°; giebt bei 128° das addirte Wasser ab, wird fest und schmilzt dann bei 205° (Schmp. des Oxytrimethylendiphtalimids). Durch Eindampfen mit Salzsäure spaltet sie sich in Phtalsäure und salzsaures Oxytrimethylendiamin (Schmp. 184·5°) (93).

α-Naphtylphtalaminsäure, $C_{13}H_{13}NO_3 = C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot NH(C_{10}H_7) \\ COOH \end{cases}$, entsteht aus α-Naphtylphtalimid und Alkali (87) und bildet Nadeln, die bei 183—85° schmelzen und dabei in Naphtylphtalimid und Wasser zerfallen.

β-Naphtylphtalaminsäure, $C_{13}H_{13}NO_3 = C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot NH(C_{10}H_7) \\ COOH \end{cases}$, bildet glänzende quadratische Tafeln (aus Alkohol), die bei 200° in die Componenten zerfallen (87).

(Weitere Phtalaminsäuren s. bei Phtalimid.)

Phtalursäure, $C_9H_8N_2O_4 = C_6H_4\begin{cases}CONHCONH_2\\COOH\end{cases}$.

Darstellung: Gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Harnstoff werden bis zur Entwicklung von CO_2 auf 110—120° erhitzt, das Produkt mit kaltem Wasser, darauf mit Aether gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. —

Kleine silberglänzende Schuppen, die löslich in Alkohol; in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich sind. Beim Erhitzen zerfallen sie in Kohlendioxyd, Ammoniak und Phtalimid; letzteres entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure. Phosphoroxychlorid erzeugt Phtalureïd.

Salze. Natriumsalz, $C_9H_7NaN_2O_4 + 2H_2O$, bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $(C_9H_7N_2O_4)_2Ba$, bildet in Wasser lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_9H_7AgN_2O_4$, stellt kleine Nadeln dar, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind (88).

Thiophtalursäure, $C_9H_8N_2O_3S = C_6H_4\begin{cases}CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\\COOH\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Thioharnstoff mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid auf 130° (88). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmp. 171—172°; zerfällt dabei in Ammoniak, Kohlenoxysulfid und Phtalimid. Die Säure ist in Aether und Benzol fast unlöslich. Beim Kochen mit Alkohol und Quecksilberoxyd zerfällt sie in Schwefelquecksilber, Harnstoff, Phtalsäure und Phtalsäuremonoäthylester. Absoluter Alkohol und Kupfer erzeugen bei 120—130° Monoäthylphtalat und Thioharnstoff.

Das Baryumsalz, $(C_9H_7N_2O_3S)_2Ba$, bildet feine verfilzte Nädelchen.

Phtalamid, $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, entsteht bei 1—2 stündigem Stehen von Phtalimid mit concentrirtem Ammoniak (81). — Mikroskopische Rhomboëder, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Ammoniak und Phtalimid zerfallen und bei langsamem Erhitzen, unter Entbindung von Ammoniak bei 219° bis 220° schmelzen (89).

Diäthyldiphenylphtalamid,

$$C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)\\CO\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(N\cdot C_2H_5,\ C_6H_5)_2\\CO\cdot O\end{cases} (?),$$

entsteht beim Erhitzen von äthylphenylphtalaminsaurem Aethylanilin oberhalb 200° (83). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmp. 140·5—141·5°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in der sich das Amid löst, nicht verändert; durch Schmelzen mit Kali wird es in Aethylanilin und Phtalsäure gespalten.

Tetraphenylphtalamid,

$$C_{32}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}CO\cdot N(C_6H_5)_2\\CO\cdot N(C_6H_5)_2\end{cases} = C_5H_4\begin{cases}C[N(C_6H_5)_2]_2\\CO\cdot O\end{cases} (?),$$

entsteht aus Phtalylchlorid und Diphenylamin (90), sowie beim Kochen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Diphenylamin (83). Es bildet lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol); grosse Prismen (aus Benzol); schmilzt bei 238—238·5°; löst sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und heissem Aether. Durch sehr concentrirte Kalilauge wird es beim Kochen verseift. Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid $C_8H_4Cl_4[N(C_6H_5)_2]_2$ (?), aus welchem durch Wasser eine Verbindung, $C_{32}H_{16}Cl_2O_7[N(C_6H_5)_2]_8$(?) abgeschieden wird (91).

Diäthylditolylphtalamid,

$$C_{26}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CON(C_2H_5), (C_7H_7)\\CON(C_2H_5), (C_7H_7)\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C[(C_2H_5)(C_7H_7)]_2\\CO\cdot O\end{matrix} \quad (?),$$

entsteht beim Behandeln von Phtalsäureanhydrid mit o-Aethyltoluidin und ist ein amorpher Körper (83).

Phtalpseudocumidamid, $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH_2\\CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$, entsteht, wenn man eine heissgesättigte, alkoholische Lösung von Phtalpseudocumidid mit Ammoniak versetzt. — Feine Nadeln (aus Alkohol), die bei 218° schmelzen, äusserst schwer in heissem Alkohol und Aether, fast nicht in Wasser löslich sind. Mit alkoholischem Kali erzeugt es Phtalpseudocumidsäure (86).

Phtalpseudocumidmethylamid, $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH(CH_3)\\CONH(C_9H_{11})\end{matrix}$, entsteht aus Phtalpseudocumidid und Methylamin (86). — Feine Nadeln (aus Alkohol), die bei 215° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Phtalallylamidpseudocumid, $C_{20}H_{22}N_2O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CONH(C_3H_5)\\CONH(C_9H_{11})\end{matrix}$, entsteht aus Phtalpseudocumidid und Allylamin und stellt seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) dar, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen (88).

Phtalureïd, $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CONH\\CONH\end{matrix}>CO$, entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phtalursäure (88); es bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die sich gegen 185—190° unter Bildung von Phtalimid und Cyanursäure zersetzen. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Versetzt man eine heisse wässrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so scheidet sich ein Silbersalz, $C_9H_5N_2O_3Ag$, in feinen langen Nadeln aus.

Diphtalsuccinanilid, $C_{30}H_{24}N_2O_4$.

Darstellung: 3 Thle. Phtalsäureanhydrid werden mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat 1 Stunde lang auf 240—250° erhitzt; das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und darauf in kochendem Anilin gelöst. Nach dem Erkalten wird filtrirt und aus dem Filtrate die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdämpfen übergetrieben, der nicht flüchtige Rückstand wird mit Alkohol gewaschen (92).

Diphtalsuccinanilid bildet ein Krystallpulver (aus Alkohol); Prismen (aus Anilin), die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in heissem Alkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin: alkoholische Kalilauge nimmt es — auch beim Kochen — unverändert auf und lässt es nach Einleiten von Kohlendioxyd wieder fallen. Concentrirte kochende Salzsäure führt es in Diphtalsuccindehydranilid, $C_{30}H_{20}N_2O_2$, über. Dasselbe bildet kleine, gelbe, in Wasser und Alkohol unlösliche Prismen (aus Eisessig), die bei 280° noch nicht schmelzen und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt werden (92).

Phtalimid, $C_8H_5NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(NH)\end{matrix}>O$, bildet sich beim Erhitzen von saurem Ammoniumphtalat oder von phtalanilsaurem Ammoniak (94); ferner entsteht es quantitativ durch Einwirkuug von gasförmigem Ammoniak auf Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (Methode der Darstellung) (73); desgleichen beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Phtalsäure und Ammoniumrhodanid auf 150—160° (81), beim Behandeln von o-Diazobenzoësäure mit Kaliumkupfercyanür (95), beim Erhitzen von Isonitroso-o-Toluylsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}NOH(1)\\COOH(2)\end{matrix}$;

bis zum Schmelzen (81a) und endlich bei der Oxydation von Isochinolin mit Chamaeleon (95a). Das Phtalimid bildet sechsseitige Säulen (aus Aether), die in kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer löslich sind; sich in Ligroin nicht, in Benzol beinahe nicht, in kochendem Eisessig ziemlich leicht lösen. Schmp. 226—27° (96); 228—229° (97); 238° (98). Sublimirt in Blättchen.

Durch Stehen mit concentrirtem Ammoniak geht Phtalimid in Phtalamid über. Erhitzt man es mit gelöschtem Kalk, so spaltet es sich in Kohlendioxyd und Benzonitril; Zinn und Salzsäure reduciren es zu Phtalimidin, C_8H_7NO (98a), Natrium und Amylalkohol zu o-Tolubenzylamin, $C_6H_4<^{CH_2NH_2}_{CH_3}$, und einem schwächer basischen Körper, $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>NH$ (?) (99). Beim Erhitzen mit m-Amidobenzoësäure liefert es m-Phtalimidobenzoësäure. Wird Phtalimiddampf mit einem Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemenge von Zinkstaub und Zinkspähnen geleitet, so entsteht Phenylisochinolin, $C_{15}H_{11}N$.

Bei der Condensation von Phtalimid und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Resorcinphtalimidsulfosäure, deren Salze die Eigenschaft haben, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und die zur Violett- und Blaufärbung (»Phtalimidblau«) verwendet werden (100).

Salze (101). Phtalimidkalium, $C_8H_4O_2NK$, erhält man durch Zusatz von 1 Mol. alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung von Phtalimid in weissen Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser geht es in phtalaminsaures Kalium über.

Phtalimidnatrium, $C_8H_4O_2N\cdot Na$, wie das Kaliumsalz.

Phtalimidmagnesium, $(C_8H_4O_2N)_2Mg$, wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Magnesiumsulfat dargestellt und ist ein pulveriger Niederschlag.

Phtalimidbaryum, $(C_8H_4NO_2)_2Ba + 4H_2O$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure), wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum in glänzenden Blättchen erhalten.

Phtalimidquecksilber, $(C_8H_4NO_2)_2Hg$, (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) stellt einen pulverigen Niederschlag dar.

Phtalimidsilber, $C_8H_4NO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, wird als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt, oder eine weingeistige Lösung von Phtalimid mit ammoniakalischer Silberlösung fällt (LAURENT). Ziemlich schwer löslich in wässrigem Ammoniak. Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das entwässerte Silbersalz entstehen Jodsilber, Phtalimid und eine kleine Menge eines bei 92—94° schmelzenden Körpers, $C_{10}H_{13}NO_4$, der aus Alkohol in Tafeln krystallisirt.

Methylphtalimid, $C_9H_7NO_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_3$, wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phtalimidkalium gewonnen (102) und bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 132°, die in Blättchen sublimiren, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und mit Zinn und Salzsäure zur Base $C_9H_9NO = C_6H_4<^{CH_2\cdot NH}_{CO\cdot CH_2}$? reducirt werden (102). Dieselbe bildet grosse Tafeln (aus Aether) vom Schmp. 120° und Siedep. 300°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform; sie bildet ein Chlorhydrat, das sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether ist und ein bei 195—196° schmelzendes Aurat.

Aethylphtalimid, $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4O_2\cdot N\cdot C_2H_5$, entsteht aus Phtalimidkalium und Aethyljodid (102); sowie durch Destillation einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässrigem Aethylamin (103). Es bildet lange Nadeln vom Schmp. 78—79° und dem Siedep. 276—278° (108).

Bromäthylphtalimid, $C_{10}H_8BrNO_2 = C_8H_4O_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, ent-

steht neben Aethylendiphtalimid aus Aethylenbromid in grossem Ueberschuss (195) und Phtalimid (105a). Es bildet lange Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 82—83·5°. Geht durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 100° in

Mercaptophtalimid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$, über. Zugespitzte Blättchen (aus Holzgeist) vom Schmp. 75—77° (105).

Tribromäthylphtalimid, $C_{10}H_6Br_3NO_2 = C_8H_4O_2\cdot N\cdot C_2H_2Br_3$ (?), bildet sich beim Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom auf 130—140° (103). Es bildet bei 186—189° unter Zersetzung schmelzende Prismen und ist in kochendem Wasser nicht, in kochendem Alkohol löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird Bromkalium gebildet.

γ-Brompropylphtalimid, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C_8H_4O_2$ (312), entsteht beim Erhitzen von Phtalimidkalium mit einem grossen Ueberschusse von Trimethylenbromid auf etwa 170°; daneben entsteht in geringer Menge Trimethylendiphtalimid. — Lange Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 72—73°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Ligroin, leichter in warmem Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200° zerfällt es in Bromwasserstoff, Phtalsäure und γ-Oxypropylamin und mit Bromwasserstoffsäure in Phtalsäure und γ-Brompropylamin.

γ-Cyanpropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N\cdot(CH_2)_3CN$, entsteht aus Brombutyronitril und Phtalimidkalium bei einstündigem Erhitzen auf 150°. — Rhombische Krystalle. Schmp. 80·5—81·5°. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und γ-Amidobuttersäure zerlegt (315).

Allylphtalimid, $C_{11}H_9NO_2 = C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, entsteht durch Erhitzen von Phtalimidkalium mit Allylbromid im Rohre auf 150° (313). — Tafeln. Schmp. 70—71°. Siedep. 295°. Geht durch Kochen mit Natron in Allylphtalaminsäure über, die sich ihrerseits beim Behandeln mit Salzsäure in Phtalsäure und Allylamin spaltet. Mit Chlor bildet es

Dichlorpropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2CHClCH_2Cl$, weisse Nadeln vom Schmp. 93°. Mit Brom entsteht

Dibrompropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, lange, prismatische Säulen.

Butylphtalimid, $C_{12}H_{13}NO_2 = C_8H_4O_2:NC_4H_9$, entsteht bei der trocknen Destillation des Kupfersalzes der Phtalylamidocapronsäure (106) und bildet glänzende, dünne Tafeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 65° schmelzen und sich in Alkohol leicht lösen.

Isobutylphtalimid, $C_{12}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2N:C_8H_4O_2$, entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen von Isobutylbromid mit Phtalimidkalium im Rohre auf 210° — Wasserhelle Blättchen vom Schmp. 93°; Siedep. 293—295°. Geht beim Erhitzen mit Natronlauge in Isobutylphtalaminsäure über, die beim Behandeln mit Salzsäure Isobutylamin bildet (313).

Isoamylphtalimid, $C_{15}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2N:C_8H_4O_2$, wird durch 2—3stündiges Erhitzen auf 200° von Phtalimidkalium mit Isoamylbromid dargestellt. — Oel vom Siedep. 307—308°; erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. — Geht beim Kochen mit wässrigem Natronhydrat in

Isoamylphtalaminsäure, $(CH_3)_2CHCH_2\cdot CH_2\cdot NHCOC_6H_4COOH$ (Schmp. 114—115°), über, die beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure in Phtalsäure und Isoamylamin gespalten wird (313).

Phenylphtalimid, Phtalanil, $C_{14}H_9NO_2 = C_8H_4O_2 \cdot NC_6H_5$, entsteht bei der Destillation gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin (82, 107); beim Erhitzen von Phtalimid mit Anilin (108); sowie bei mehrtägigem Stehen einer wässrigen Lösung von saurem Anilinphtalat (109). — Phtalanil bildet Nadeln (aus Alkohol), die bei 205° schmelzen, sublimirbar und in Wasser unlöslich sind. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak geht es in Phtalsäure über, während es durch trockenes Ammoniak auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen wird. — Beim Erhitzen mit Amidobenzoësäure liefert es m-Phtalimidobenzoësäure.

m-Nitrophtalanil, $C_{14}H_8N_2O_4 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4(NO_2)$, bildet lange Nadeln (aus Eisessig), die bei 242—243° schmelzen und in heissem Alkohol, Aether und Benzol wenig löslich sind (110).

o-Oxyphtalanil, $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol auf 220° gewonnen (110a). — Prismen vom Schmp. 220°. Leicht löslich in heissem Alkohol oder Toluol. Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Benzenylamidophenol, $C_6H_5 \cdot C{\lessgtr}^{N}_{O}{>}C_6H_4$. Wandelt sich beim Erwärmen mit Sodalösung in

o-Oxyphtalanilsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, um. Dieselbe bildet Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 223° und ein in Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Natriumsalz, $C_{14}H_{10}NO_4Na$.

γ-Oxyphtalanil, $C_{14}H_9NO_3$ (322), bildet glänzende Tafeln (aus Essigester) vom Schmp. 287—288°. Liefert mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Geht durch Kalilauge in

p-Oxyphtalanilsäure, $C_{14}H_{11}NO_4$, über, die bei 289° schmilzt, wobei sie in p-Oxyphtalanil sich zurückverwandelt. Dasselbe bildet mit Acetanhydrid ein in bei 238·5° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Acetat und geht durch Salpetersäure in ein Trinitroderivat, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_6H \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$, vom Schmp. 210° über, das mit Essigsäureanhydrid ein in bei 176—177° schmelzenden, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Acetat bildet.

p-Chlorphtalanil, $C_{14}H_8ClNO_2 = C_8H_4O_2NC_6H_4Cl$, entsteht durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin; es bildet lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 194—195°, die in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Aether weniger leicht löslich sind (110).

p-Bromphtalanil, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_6H_4Br$, wird dargestellt wie das vorige aus Phtalsäureanhydrid und p-Bromanilin; es bildet feine, flache Nadeln und Schuppen, die bei 203—204° schmelzen und leicht in Benzol, ziemlich in Eisessig, schwerer in Aether löslich sind (110).

p-Jodphtalanil, $C_8H_4O_2NC_6H_4J$, bildet Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 227—228°; ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether (110).

Diphenylphtalimid, $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4{<}^{C(NC_6H_5)}_{CO}{>}N(C_6H_5)$, entsteht beim Erwärmen von α- oder β-Phtalidaniltetrachlorid, $C_8H_4Cl_4O$, mit Anilin. — Es bildet gelbe, glänzende Schüppchen (aus heissem Alkohol), die bei 152 bis 153° schmelzen, die in Alkohol, Chloroform und Aether leicht, schwerer in Ligroin, nicht in Wasser löslich sind. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und Eisessig und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl, alkoholischer Kalilauge oder wässrigem Ammoniak zerfällt es in Anilin und Phtalsäure (111).

p-p-Diphtalimidodiphenyl, $C_{28}H_{16}N_2O_4 = \begin{array}{l} C_8H_4O_2 = N - C_6H_4 \\ | \\ C_8H_4O_2 = N - C_6H_4 \end{array}$, entsteht aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid (122); ferner neben dem o-p-Derivat bei 2—3stündigem Erhitzen von Hydrazobenzol mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 120—130°. Das o-p-Derivat wird mit Alkohol und Benzol ausgezogen und das rückständige p-p-Diphtalimidodiphenyl aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt (123). — Es bildet gelbe, seideglänzende, spiessige Krystalle, die erst oberhalb 360° schmelzen und im Kohlendioxydstrome fast unzersetzt sublimiren; es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird durch Erwärmen mit Vitriolöl glatt in Phtalsäure und Benzidin gespalten.

o-p-Diphtalimidodiphenyl, $C_{28}H_{16}N_2O_4$, bildet Blättchen (aus Alkohol), die bei 193—195° schmelzen, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

Diphtalimidodibromdiphenyl, $C_{28}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2N_2(C_6H_3Br)_2$, entsteht aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid; es bildet feine Krystalle (aus kochendem Eisessig), die in Alkohol, Aether und Benzol kaum löslich sind (122).

Diphtalimidodinitrodiphenyl, $C_{28}H_{14}N_4O_8 = (C_8H_4O_2)_2N_2(C_6H_3 \cdot NO_2)_2$, entsteht beim Auflösen von Diphtalimidodiphenyl in rauchender Salpetersäure. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wird aus seiner Lösung in Nitrobenzol durch Alkohol in kleinen, weissgelben Krystallen gefällt. Durch Erwärmen mit Vitriolöl wird es gespalten und zwar entstehen Phtalsäure und zwei Dinitrobenzidine vom Schmp. 218—221° resp. 196—197° (123).

Triphtalylpikramid, $C_{30}H_{15}N_3O_7 = OH \cdot C_6H_2(N \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_4)_3$, entsteht beim Erhitzen von saurem Triamidophenol mit Phtalsäureanhydrid (322). — Krystalle, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; concentrirte Salpetersäure führt es in Phtalimid und Diphtalyldiamidochinon über, mit Ammoniak oder Anilin entstehen Phtalimid resp. Phenylphtalimid und Triamidophenol. Beim Auflösen in Kalilauge geht es über in

Pikramintriphtalylsäure, $OH \cdot C_6H_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol), die oberhalb 300° unter theilweisem Zerfall in Phtalsäureanhydrid und Triphtalylpikramid schmelzen.

Phtalamidothiophenol, $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C \cdot C_6H_4C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Amidothiophenol mit 1·3 Thln. Phtalylchlorid (325). — Dicke Prismen vom Schmp. 112°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt.

Diphtalyldiamidohydrochinon, $C_{22}H_{12}N_2O_6 = (OH)_2 \cdot C_6H_2(N \cdot C_8H_4O_2)_2$; (OH:N:OH:N = 1:2:4:6), entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Diphtalyldiamidochinon, $(N \cdot C_8H_4O_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot O_2$, in wässriger Essigsäure (322). — Kleine, glänzende Prismen, die im kochenden Alkohol löslich sind. Schmelzen nicht bis 310°.

Benzylphtalimid, $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2 \cdot N \cdot CH_2C_6H_5$, entsteht aus Phtalimidkalium und Benzylchlorid bei 180°; es bildet lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 115—116°; rauchende Salzsäure zersetzt es bei 200° in Benzylamin und Phtalsäure (105).

Nitrobenzylphtalimid, $C_{15}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$.

Darstellung: 34 Grm. Phtalimidkalium werden mit 31·5 Grm. o-Nitrobenzylchlorid erst ½ Stunde lang auf 100°, darauf 2 Stunden lang bis auf 120° erhitzt; das Produkt wird mit warmem, natronhaltigem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen (105). — Es bildet glänzende Prismen (aus Eisessig), die bei 217·5 bis 219° schmelzen, schwer in siedendem Eisessig, noch schwerer in siedendem Alkohol löslich sind.

m-Nitrobenzylphtalimid, $C_{15}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4O_2NCH_2C_6H_4(NO_2)$, entsteht aus 2 Theilen Phtalimidkalium und 1·7 Thln. m-Nitrobenzylchlorid bei 120°. Es bildet feine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 155° (112).

p-Nitrobenzylphtalimid, $C_{15}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4O_2NCH_2C_6H_4(NO_2)$, bildet gelbe Prismen vom Schmp. 174—175°; wird bei 190—200° durch rauchende Salzsäure in Phtalsäure und p-Nitrobenzylamin zerlegt (314).

o-Cyanbenzylphtalimid, $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2NCH_2C_6H_4 \cdot CN$, wird dargestellt durch Einwirkung von 7 Grm. o-Cyanbenzylchlorid auf 9 Grm. Phtalimidkalium bei 100—120°. Es bildet grosse Prismen (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 181—182° und wird von rauchender Salzsäure in Phtalsäure und Cyanbenzylamin zerlegt (105).

Acetylphtalimid, $C_{10}H_7NO_3 = C_8H_4O_2NC_2H_3O$, entsteht bei längerem Kochen von Phtalimid mit Essigsäureanhydrid (81); es bildet Oktaëder (aus Benzol oder kaltem Alkohol) vom Schmp. 132—135°, die unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether sind, sich aber in kochendem Eisessig und Benzol leicht lösen. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, sowie beim Behandeln mit kalten Alkalien tritt Spaltung in Phtalimid und Essigsäure ein.

o-Tolylphtalimid, $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2NC_6H_4CH_3$, entsteht aus o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid (113); es bildet Nadeln (aus Eisessig), die bei 179° (Piutti); 182° (84, 85) schmelzen; dieselben sind in Alkohol und Aether schwer, in heissem Eisessig leicht löslich. Beim Nitriren von o-Tolylphtalimid entstehen zwei Mononitroderivate, aus denen, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, o-Nitro-o-Toluidin (Schmp. 90—91°) und p-Nitro-o-Toluidin (Schmp. 109°) hervorgehen.

m-Tolylphtalimid, $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2NC_6H_4CH_3$, bildet kleine Nadeln vom Schmp. 153°, die in Alkohol und in Aether schwer, in heissem Eisessig leicht löslich sind (85).

p-Tolylphtalimid, $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2NC_6H_4CH_3$ (96), bildet sublimirbare Nadeln vom Schmp. 201—202° (108); 204° (85), die unlöslich in heissem Wasser und in kaltem Alkohol, wenig löslich in heissem Alkohol sind. Kaliumpermanganat oxydirt zu Phtalyl-p-Amidobenzoësäure.

o-Xylylphtalimid, $C_{16}H_{13}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4CH_2N : C_8H_4O_2$ (316), aus o-Xylylbromid und Phtalimidkalium, bildet weisse, sechsseitige Krystalle vom Schmp. 148—149°. Geht durch Natronlauge in

o-Xylylphtalaminsäure, $C_6H_4\begin{cases}CONH \cdot C_8H_9\\COOH\end{cases}$ (feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 156°), diese durch Erhitzen mit Salzsäure in o-Xylylamin über.

m-Xylylphtalimid, $C_{16}H_{13}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2$, bildet feine, weisse, sechsseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 117—118°. Geht durch Natronlauge in

m-Xylylphtalaminsäure, $C_8H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4CO_2H$ (Nadeln vom

Schmp. 131°) über, die ihrerseits durch concentrirte Salzsäure in Phtalsäure und m-Xylylamin gespalten wird (317).

Phtalmesidil, $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, wird durch Kochen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 171° schmelzen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sind. Es zerfällt bei der Destillation in die Bestandtheile (114).

Phalnitromesidil, $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_8H_4O_2NC_6H(NO_2)(CH_3)$, wird dargestellt durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phtalmesidil in Eisessig. Es bildet gelbliche Prismen (aus Eisessig), die bei 200° schmelzen und leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol sind. Alkoholisches Kali zerlegt es in Phtalsäure und Nitromesidin (114).

Phtaldinitromesidil, $C_{17}H_{13}N_3O_6 = C_8H_4O_2NC_6(NO_2)_2(CH_3)_3$, wird durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phtalmesidil gewonnen. — Es bildet baumförmig verästelte Krystalle oder lange Spiesse (aus Eisessig) vom Schmp. 242°, die in Alkohol und Eisessig löslich sind (114).

Phtalpseudocumidid, $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2NC_6H_2(CH_3)_3$, entsteht beim Kochen gleicher Gewichtsmengen Phtalsäureanhydrid und Pseudocumidin (86). Es bildet unzersetzt destillirbare rhombische Krystalle vom Schmp. 148°; ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und warmem Eisessig; mit Benzoylchlorid liefert es das Amidoketon, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Phtalisocymidid, $C_{18}H_{17}NO_2 = C_8H_4O_2NC_{10}H_{13}$, entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit m-Isocymidin (115); es bildet warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 145°, die unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether sind.

Phtalnitroisocymidid, $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_8H_4NO_2C_{10}H_{12}(NO_2)$, wird durch Einwirkung von gekühlter rauchender Salpetersäure auf Phtalisocymidid gewonnen. Es bildet gelbliche, kurze Nadeln (aus Alkohol), die bei 167° schmelzen, unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether sind. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° zerfällt es in Phtalsäure und Nitroisocymidin (115).

α-Naphtylphtalimid, $C_{18}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2NC_{10}H_7$, wird durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtylamin und Umkrystallisiren des Produkts aus mit Alkohol verdünntem Eisessig gewonnen (87, 116). — Es bildet silberglänzende Prismen oder rektanguläre Tafeln vom Schmp. 180—181°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, mässig löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

β-Naphtylphtalimid, $C_{18}H_{11}NO_2$, bildet Nadeln (aus Eisessig), die bei 216° schmelzen.

Methylendiphtalimid, $C_{17}H_{10}N_2O_4 = CH_2{:}(N{:}C_8H_4O_2)_2$, bei 175—80° aus Methylenjodid und Phtalimidkalium, bildet hellbraune Krystalle vom Schmp. 226° (aus Eissssig) (313).

Aethylendiphtalimid, $C_{18}H_{12}N_2O_4 = (C_8H_4NO_2)_2C_2H_4$. Darstellung: 10 Grm. Phtalimidkalium werden mit 12 Grm. Aethylenbromid 2 Stunden lang auf 200° erhitzt. — Es bildet lange, glänzende Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 232°. Rauchende Salzsäure zerlegt es bei 200° glatt in Phtalsäure und Aethylendiamin (105). Geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Aethylendiphtalaminsäure über (cf. Ber. 21, pag. 2670).

Trimethylendiphtalimid, $C_8H_4O_2{:}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}C_8H_4O_2$, wird aus einem Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid mit 2 Mol. Phtalimidkalium

in feinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 197—198° schmelzen. Schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Alkohol, leichter in heissem Eisessig, kaum merklich in Wasser und Ligroïn. Geht durch Erwärmen mit Kalilauge in Trimethylendiphtalaminsäure, $C_3H_6(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$, durch Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und Trimethylendiamin über (312).

β-Oxytrimethylendiphtalimid, $C_{19}H_{14}N_2O_5 = CH_2(NC_8H_4O_2CH(OH)CH_2(NC_8H_4O_2)$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phtalimidkalium auf 1 Mol. α-Dichlorhydrin, sowie in geringer Menge aus Phtalimidkalium und Epichlorhydrin (93). Es bildet kleine Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 205°. Geht durch Kochen mit Kalilauge in Oxytrimethylendiphtalaminsäure, $CH:(OH)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (Schmp. 128°), über, die durch Schwefelsäure in Phtalsäure und Oxytrimethylendiamin gespalten wird.

Verbindung: $C_9H_9N_2O_3 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Guanidinrhodanid mit Natriumäthylat und dann mit Phtalsäureanhydrid. — Lange Prismen vom Schmelzpunkt 202° (117).

o-Xylylendiphtalimid, $C_{24}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot NCOCOC_6H_4)_2$, entsteht beim allmählichen Erhitzen von Xylylenbromid mit der doppelten Menge Phtalimidkalium auf 200°. — Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 253°. Geht bei zweistündigem Erhitzen auf 200° in Phtalsäure und o-Xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ über (316).

m-Xylylendiphtalimid, $C_{24}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4[CH_2N(CO)_2C_6H_4]_2$, bildet glänzende Nädelchen vom Schmp. 237°. Wird durch concentrirte Salzsäure ebenfalls in Phtalsäure und m-Xylylendiamin gespalten (317).

Acetonylphtalimid, $C_{11}H_9NO_3 = CH_3 \cdot COCH_2NC_8H_4O_2$ (93, 318), entsteht durch 20 Minuten langes Erhitzen von Phtalimidkalium mit Chloraceton im Paraffinbade auf 120°. — Weisse Blättchen und Nadeln vom Schmp. 117°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure, fast unlöslich in Ligroïn. Bildet mit Hydroxylamin das Oxim, $CH_3C(NOH)CH_2N:C_8H_4O_2$ — kleine, prismatische Krystalle vom Schmp. 172° — und mit Phenylhydrazin das Hydrazon, $CH_3C(N_2HC_6H_5)CH_2N:C_8H_4O_2$, kleine, gelbe, prismatische Krystalle, die bei 150—152° unter Zersetzung schmelzen.

Phtalylamidoessigsäureester, $C_8H_4O_2:NCH_2COOC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalimidkalium und monochloressigsaurem Aethyl auf ca. 150° (318); ferner aus phtalylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl (319). Lange, weisse Nadeln. Schmp. 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, wenig in kaltem Alkohol und Ligroïn. Eeim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 200° wird der Ester in Phtalsäure, Glycocoll und Aethylchlorid gespalten.

Phenacylphtalimid, $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5COCH_2N:C_8H_4O_2$, aus Bromacetophenon und Phtalimidkalium, bildet kleine, quadratische Tafeln vom Schmp. 167°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn (318). Geht durch Phenylhydrazin in das Hydrazon, $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)CH_2N:C_8H_4O_2$ — feine, orange Nadeln vom Schmp. 155° — über. Warme alkoholische Kalilauge erzeugt Phenacylphtalaminsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4CONH \cdot CH_2COC_6H_5$ (Schmelzpunkt 160°), die durch concentrirte Salzsäure in Phtalsäure und α-Amidoacetophenon, $C_6H_5COCH_2NH_2$, gespalten wird.

m-Nitrophenazylphtalimid, $C_{15}H_{10}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N \cdot CH_2COC_6H_4NO_2$ (320), entsteht aus m-Nitrophenazylbromid und Phtalimidkalium

bei 100°. — Beiderseitig zugespitzte Kryställchen (aus Eisessig) vom Schmp. 204°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig; wird von kochender, wässriger Kalilauge nicht angegriffen.

Phtalimidopropiophenon, $C_{17}H_{13}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot N:C_8H_4O_2$, entsteht aus Brompropiophenon und Phtalimidkalium bei 160—170°. — Grosse Prismen vom Schmp. 85°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether (320). Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht Propiophenonphtalaminsäure (Nadeln vom Schmp. 140°), $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot NHCO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, die durch concentrirte Salzsäure in Phtalsäure und Amidopropiophenon, $C_6H_5COC_2H_4NH_2$, gespalten wird.

Phenoxyäthylphtalimid, $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2$ (329), aus β-Bromphenetol und Phtalimidkalium, bildet Tafeln vom Schmp. 129—130°. Warme Kalilauge führt es in Phenoxäthylphtalaminsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (Schmp. 125°), über, die durch concentrirte Salzsäure in Phtalsäure und Phenoxäthylamin, $C_6H_5OC_2H_4NH_2$, gespalten wird.

Pikrylphtalimid, $C_6H_2(NO_2)_3N \cdot C_8H_4O_2$, entsteht aus Pikrylchlorid und Phtalimidkalium auf dem Wasserbade und bildet grössere, weingelbe Krystalle vom Schmp. 259°. Salzsäure spaltet bei 180° in Phtalsäure und Pikramid (320).

Desylphtalimid, $C_{22}H_{15}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(N:C_8H_4O_2) \cdot C_6H_5$, entsteht aus Desylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, und Phtalimidkalium und bildet kleine, schwach gelbe, in Alkohol nahezu unlösliche Krystalle vom Schmp. 157 bis 58°. Durch Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade geht es in die

Desylphtalaminsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 168°), über, die durch Salzsäure in Phtalsäure und Desylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2)COC_6H_5$, gespalten wird (313).

Phtalylderivate des Hydroxylamins:

Phtalylhydroxylamin, $C_8H_5NO_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C = N \cdot OH \\ \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalylchlorid (98); sowie beim Vermischen concentrirter Lösungen von Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin (118).

Darstellung: Man löst Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser und setzt abwechselnd kleine Mengen Soda und Phtalylchlorid zu mit der Vorsicht, dass die Lösung stets alkalisch bleibt. Es scheidet sich Phtalylhydroxylamin aus, das abfiltrirt und durch Lösen in concentrirter kalter Sodalösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. Aus dem Filtrate gewinnt man durch Versetzen desselben mit Salzsäure fast bis zum Verschwinden der rothen Farbe noch etwas Phtalylhydroxylamin (98).

Es bildet Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser etwas, in kochendem Alkohol leicht löslich; dagegen unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und in Benzol. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; beim Erhitzen zerfällt es unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Beim Kochen mit Alkohol und 1 Mol. Kali tritt Spaltung ein in Kohlendioxyd und o-Amidobenzoësäure. Beim Erwärmen mit Alkohol und 2 Mol. Kali entsteht Hydroxylphtalaminsäure (s. unten). Wässerige, concentrirte Kalilauge spaltet in der Siedhitze in Hydroxylamin und Phtalsäure.

Salze. Die Salze des Phtalylhydroxylamins sind lebhaft gefärbt.

Kaliumsalz, $C_8H_4KNO_3$, wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phtalyl-

hydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilauge als rothes, amorphes, in Alkohol nicht ganz unlösliches Pulver, das durch Wasser zersetzt wird, dargestellt.

Natriumsalz, $C_8H_4NaNO_3$, wie das vorige. Die übrigen Salze werden durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalze gewonnen:

Baryumsalz, $4Ba(C_8H_4NO_3)_2 + BaCl_2$, ist ein hellrother Niederschlag.

Silbersalz, $C_8H_4AgNO_3$, ist ein dunkelrother, voluminöser Niederschlag.

Das Bleisalz ist gelbroth; das Kupfersalz, das nur aus concentrirter Lösung gefällt wird, grün; das Aluminium- und das Quecksilbersalz sind gelb.

Hydroxylphtalaminsäure, $C_8H_7NO_4$, entsteht, wenn man Phtalylhydroxylamin mit 2 Mol. Kali (s. o.) in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C{=}N{\cdot}OH\\ >O \\ CO\end{matrix} + KOH = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH{=}N{\cdot}OH\\ CO{\cdot}OK\end{matrix}.$$

Beim Erkalten scheidet sich Kaliumhydroxylphtalamat aus, das in Wasser leicht löslich ist und beim Verdunsten in gelben, harten Krystallen erhalten wird. Aus der Lösung fällt Bleiacetat das Bleisalz, $C_8H_5NO_4Pb$. Dasselbe wird in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Dadurch wird die in freiem Zustande nicht existenzfähige Säure in Lösung erhalten; dieselbe reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen der Lösung, rascher beim Erwärmen auf 45°, wird Phtalylhydroxylamin abgeschieden.

Aethylphtalylhydroxylamin, $C_{10}H_9NO_3 = N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phtalylhydroxylaminsilber in der Kälte und im Dunkeln. — Es bildet lange, trimetrische Krystalle (119) vom Schmp. 103—104°, die fast unzersetzt bei etwa 270° finden. Es ist in Aether löslich, in Soda unlöslich.

Phtalimidoxim, $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(NOH)\\ CO\end{matrix}{>}NH$.

Darstellung: o-Cyanbenzoësäureäthylester in alkoholischer Lösung wird mit (1 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat und (½ Mol.) Soda in concentrirter wässriger Lösung mehrere Tage lang bei 80—100° digerirt. — Es bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 250° schmelzen, in Benzol und Ligroïn unlöslich, sehr wenig in absolutem Alkohol, in Natronlauge löslich sind. Durch Kochen mit salzsaurem Eisenchlorid wird es in Phtalimid übergeführt (120).

Acetonylphtalimidoxim, $CH_3C(NOH)CH_2N{:}C_8H_4O_2$, bildet kleine prismatische Krystalle vom Schmp. 172°, die schwer in kochendem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform, Natronlauge, Eisessig und Alkohol sind (93).

Benzenylazoximbenzenyl-o-Carbonsäure,

$$C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5{<}\begin{matrix}{=}NO\\ N{=}\end{matrix}{>}C{\cdot}C_6H_4{\cdot}COOH.$$

Darstellung: Man schmilzt Phtalsäureanhydrid mit Benzenylamidoxim, löst das Produkt in Alkohol, setzt verdünnte Natronlauge hinzu und fällt die verdünnte Lösung mit Salzsäure. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 151°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, ziemlich leicht in Benzol.

Salze: Silbersalz, $C_{15}H_9AgN_2O_3$, ist ein Krystallpulver.

Baryumsalz, $(C_{15}H_9N_2O_3)Ba + 4H_2O$, stellt Blättchen dar.

Kalksalz (bei 100°), $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ca$ ist krystallinisch.

Bleisalz, $C_{15}H_9N_2O_3{\cdot}Pb{\cdot}OH$, ist ein körniger Niederschlag.

Kupfersalz, $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Cu$, ist ein blaugrüner Niederschlag.

Aethylester, $C_{15}H_9N_2O_3{\cdot}C_2H_5$, ist ein gelbes, nicht destillirbares Oel.

Amid, $C_{15}H_9N_2O_2NH_2$, entsteht aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 200° und stellt mikroskopische Nadeln vom Schmp. 160° dar (121).

Phenylhydrazinderivate:

Phenylhydrazinphtalsäure (Phtalylphenylhydrazinsäure, Anilidophtalaminsäure), $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4COOH$, entsteht beim Erwärmen von Anilidophtalimid, $C_{14}H_{10}N_2O$, mit 10proc. Kalilauge (124); sowie beim Kochen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Phenylhydrazin und Benzol (125). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); hexagonale Tafeln. Schmp. 163° (124); 165—166° unter Zersetzung (125). Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure, wenig in Aether, fast nicht in Chloroform und Benzol. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird sie iu Phenylhydrazin und Phtalsäure zerlegt; mit concentrirter Kalilauge entsteht etwas Anilidophtalimid; beim Erhitzen auf 160—170° geht die Säure in Anilidophtalimid über.

Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure, $C_{21}H_{16}N_2O_4 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_7H_5O)NH(C_6H_5)$, entsteht durch 3—4 stündiges Erhitzen auf 180° von Benzoylphenylhydrazin mit Phtalsäureanhydrid (126). — Prismen vom Schmp. 172°, zerfällt bei 240—250° in Benzoësäure und β-Phtalylphenylhydrazin.

α-Phtalylphenylhydrazin (Anilidophtalimid),

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot NH \cdot C_6H_5,$$

entsteht beim Erhitzen von Phenylhydrazinphtalsäure (s. o.); aus Phtalylchlorid in ätherischer Lösung und Phenylhydrazin (127); beim Erhitzen von 2 Thln. Phtalimid mit 3 Thln. Phenylhydrazin auf 120° (120); sowie bei längerem Kochen von Phtalsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin (129) (neben etwas Phtalophenylhydrazin).

Darstellung: Man kocht 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und Alkohol 3—4 Stunden lang unter Rückfluss.

Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 178—179°; 181—182°. Unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und Ligroïn; wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in warmem Alkohol und in kochendem Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Vitriolöl löst in der Wärme mit violetter Farbe. Warme verdünnte Kalilauge führt es in Phenylhydrazinphtalsäure über.

Phtalylnitrosophenylhydrazin, $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_4(CO)_2 = N - N(NO) \cdot C_6H_5$, entsteht beim Behandeln von in Aether suspendirtem Phtalylphenylhydrazin mit salpetriger Säure. Es bildet rhombische Tafeln, die bei 153—154° unter Zersetzung schmelzen (126).

Phtalylnitrophenylhydrazin, $C_{14}H_9N_3O_4 = C_6H_4(CO)_2 = N - N(NO_2)C_6H_5$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von Phtalylphenylhydrazin und wasserhaltigem Eisessig. — Es bildet gelbe rhombische Tafeln, die bei 147—148° schmelzen. Beim Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure zerfällt es in Phtalsäure, Phenylhydrazin und Kaliumnitrit (126).

Phtalyldinitrophenylhydrazin, $C_{14}H_8N_4O_6$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Phtalylphenylhydrazin; aus der Lösung wird das Dinitroprodukt durch Wasser gefällt. — Es bildet gelbgrüne Flocken, die unter Zersetzung bei 182° schmelzen und sowohl von siedendem Wasser wie kochendem Alkohol ziemlich leicht zersetzt werden (126).

Phtalyldiphenylhydrazin, $C_{20}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(CO)_2 = N - N(C_6H_5)_2$. Darstellung: Phtalsäureanhydrid wird mit α-Diphenylphenylhydrazin 2—3 Stunden lang auf 150—170° erhitzt, das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol ge-

waschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt (126). — Es bildet grünlich gelbe Tafeln vom Schmp. 154—155°.

Phtalylbenzoylphenylhydrazin, $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(CO)_2=N-N(C_7H_5O)\cdot C_6H_5$, entsteht aus Phtalylphenylhydrazin und Benzoylchlorid bei 160 bis 170°; es bildet mikroskopische, monokline Tafeln (aus Benzol), die bei 193° schmelzen und in warmem Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Einschmelzröhren tritt Spaltung in Phtalsäure, Benzoësäure und Phenylhydrazin ein (126).

Anilidophtalyldiamid, $C_{14}H_{13}N_3O_2 = NH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot HN(C_6H_5)$, Darstellung: Phtalylphenylhydrazin wird mit alkoholischem Ammoniak 4 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, der Röhreninhalt wird filtrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Die sich ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt, mit Aether gewaschen, in alkoholischem Ammoniak gelöst und mit Aether gefällt. — Es bildet Tafeln, die bei 146° schmelzen, bei 160 bis 170° in Ammoniak und β-Phtalylphenylhydrazin zerfallen und schon durch Kochen mit verdünntem Alkohol eine Zersetzung erleiden.

β-Phtalylphenylhydrazin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH \\ \diagdown CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$, entsteht 1. beim Erhitzen von Anilidophtalyldiamid (126) auf 160—170°; 2. beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid (s. u.) auf 160—170° (126, 124); 3. beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf 120° oder von Benzoylphenylhydrazin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid im Rohre auf 200° (126); 4. beim allmählichen Eintröpfeln von 1 Mol. Phenylhydrazin auf 170° erhitztes Phtalsäureanhydrid (130).

Es bildet monokline (131) Tafeln (aus Benzol); Prismen (aus Alkohol); schmilzt bei 210°; ist fast unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, schwerer in Benzol; es löst sich leicht in kochendem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig sowie in Alkalien, aus welchen Lösungen es durch Säuren gefällt wird. Es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung; giebt damit vielmehr einen Niederschlag, $C_{14}H_9AgN_2O_2$.

β-Phtalylmethylphenylhydrazin, $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot NCH_3 \\ \diagdown CO\cdot NC_6H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Phtalylphenylhydrazin bei 100°; es bildet flache, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 125° schmelzen, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich sind. Durch concentrirte Salzsäure wird es in Phtalsäure und Methylphenylhydrazin gespalten (130).

β-Phtalyläthylphenylhydrazin, $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CONC_2H_5 \\ \diagdown CONC_6H_5\end{matrix}$, entsteht durch Kochen von β-Phtalylphenylhydrazin mit Aethyljodid und alkoholischem Kali. Es bildet Nadeln (aus Alkohol), die bei 105—106° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht löslich sind (126).

β-Phtalylbenzoylphenylhydrazin, $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot N\cdot C_7H_5O \\ \diagdown CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Phtalylphenylhydrazin bei 200°. Schmp. 122° (126).

Dianilidophtalyldiamid, $C_{20}H_{16}N_4O_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, entsteht, wenn 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenylhydrazin 3—4 Stunden lang auf 150° erhitzt wird (126); sowie durch Kochen von α-Phtalylphenylhydrazin mit 1 Mol. Phenylhydrazin und Alkohol unter Rückfluss.

Es bildet Tafeln, die bei 191° schmelzen, bei 160—170° in β-Phtalylphenyl-

hydrazin und Phenylhydrazin, und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in α-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin zerfallen (126).

Acetonylphtalimidphenylhydrazin,

$$C_{17}H_{15}N_3O_2 = CH_3{\cdot}C{\cdot}N_2HC_6H_5CH_2N{:}C_8H_4O_2,$$

entsteht aus Acetonylphtalimid und Phenylhydrazin; es bildet kleine, gelbe, prismatische Krystalle, die unter Zersetzung bei 150—152° schmelzen; schon bei längerem Erhitzen auf 100° wird es zersetzt; es ist kaum löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Benzol, Chloroform und Ligroïn (93).

Phenacylphtalimidphenylhydrazin, $C_{22}H_{17}N_3O_2 = C_6H_5C(N_2HC_6H_5)CH_2N{:}C_8H_4O_2$. Feine orange Nadeln (aus Alkohol), die bei 155° schmelzen und in Wasser unlöslich sind (93).

Diphtalyl, $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4\langle{}^{C=\!=\!=C}_{COO\cdot OCO}\rangle C_6H_4$(?), entsteht 1. beim Erhitzen von Phtalylchlorid mit molekularem Silber auf 150° (132); 2. durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mittelst Zinkstaub und Eisessig (neben Phtalid, $C_8H_6O_2$, Hydrodiphtalyl, $C_{16}H_{10}O_4$, und Hydroxydiphtalylsäureanhydrid, $C_{16}H_{14}O_5$) (133); 3. beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub (133); 4. bei 8—10 stündigem Erhitzen von 2 Thln. Phtalsäureanhydrid, 1 Thl. Phtalid und ½ Thl. wasserfreiem Natriumacetat auf 280—290° (134); 5. beim Erhitzen von Phtalid mit Thiophalsäureanhydrid auf 216—18° (134).

Darstellung: Man trägt 300 Grm. Zinkstaub in eine Lösung von 200 Grm. Phtalsäureanhydrid in 1 Kilo Eisessig ein, filtrirt, nach Beendigung der Reaction, siedendheiss und krystallisirt das sich beim Erkalten ausscheidende Diphtalyl aus siedendem Eisessig um. Der abfiltrirte Zinkstaub wird mit Salzsäure behandelt und so noch der Rest des Diphtalyls gewonnen (133).

Diphtalyl bildet Nädelchen vom Schmp. 334—335°; seine Dampfdichte wurde = 8·9 gefunden (ber. = 9·2) (135).

Es sublimirt in Nadeln; ist unlöslich in Wasser, löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol und kaltem Eisessig; es ist ziemlich löslich in siedendem Eisessig, in Vitriolöl und heissem Phenol. Beim Erhitzen im Luftstrome zerfällt es zum Theil und bildet u. A. Phtalsäureanhydrid. Warme Kalilauge führt es in Diphtalylaldehydsäure,

$$C_{16}H_{10}O_5 = C_6H_4\langle{}^{C=\!=\!=COH}_{CO}\rangle\!>\!O \quad >C_6H_4 \; {}_{COOH}$$

(Schmp. oberhalb 300° unter Zersetzung), Salpeterschwefelsäure in Diphtalylsäure, $C_{16}H_{10}O_6$, über; beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge liefert es Hydrodiphtalyllactonsäure, $C_{16}H_{12}O_4$; beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure eine Säure, $C_{16}H_{14}O_4$ (137).

Diphtalychlorid, $C_{16}H_8Cl_2O_4$, entsteht durch Einwirkung von 1—2 Mol. Phosphorpentachlorid auf Diphtalyl bei 100° (132, 135); und von 2—3 Mol. PCl_5 auf Diphtalyllaktonsäure (135). Das Produkt wird in Wasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt und aus dieser Lösung das Chlorid durch Alkohol gefällt. — Es bildet Tafeln (aus Benzol) vom Schmp. 245°, die in Alkohol unlöslich sind und durch alkoholisches Kali leicht in Diphtalylsäure übergeführt werden (132).

Diphtalylbromid, $C_{16}H_8Br_2O_4$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Diphtalyl. Es bildet mikroskopische Tafeln (aus Chloroform); rhomboidaloblique Krystalle, die bei 225° zu schmelzen beginnen, unlöslich in Alkohol und

Schwefelkohlenstoff, löslich in 60 Thln. kaltem und 30 Thln. warmem Chloroform. Kalilauge führt es in Diphtalylsäure über (135).

Tetrachlordiphtalyl, $C_{16}H_4Cl_4O_4$, entsteht bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Tetrachlorphtalid. Das Produkt wird mit heissem Eisessig ausgezogen, das Ungelöste mit siedendem Phenol behandelt und die Phenollösung mit verdünntem Alkohol gefällt. — Es bildet ein bräunliches Pulver, das unlöslich in Alkohol, Eisessig und Toluol, leicht löslich in Chloroform und Phenol ist (134).

Bromdiphtalyl, $C_{16}H_7BrO_4$, entsteht beim Erhitzen von Diphtalyl mit 1 Mol. Brom und Wasser auf 100°. Es bildet Krystalle (aus Benzol) und spaltet beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Brom ab (132).

Nitrodiphtalyl, $C_{16}H_7NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_4O_4)C_6H_4$. Darstellung: 2 Thle. Nitrophalid werden mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. wasserfreiem Natriumacetat 7—8 Stunden lang auf 230° erhitzt, worauf das Produkt mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wird. Man krystallisirt aus Eisessig um. — Gelbliche Nadeln vom Schmp. 270°, die in Alkohol und Chloroform schwer, in heissem Eisessig ziemlich reichlich löslich sind. Es addirt direkt 2 At. Brom an (134).

Oxydiphtalyl, $C_{16}H_8O_5 = C_6H_3(OH)\cdot C_4O_4\cdot C_6H_4$, wird durch 10 stündiges Erhitzen von 1 Thl. Phtalid mit 2 Thln. α-Oxyphtalsäure und ½ Thl. wasserfreiem Natriumacetat auf 200° dargestellt. — Es bildet kleine, röthlich braune Nadeln (aus Eisessig), die nicht bis 374° schmelzen (134).

Dioxydiphtalyl, $C_{16}H_6(OH)_2O_4$, entsteht beim Auflösen von Dichlordiphtalyl in alkoholischer Kalklösung. Es bildet Blättchen, die bei 250° schmelzen und in Benzol und in verdünnter Natronlauge löslich sind (132).

Hydrodiphtalyl, $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{matrix} > O\;O < \begin{matrix} CO \diagdown \\ CH \diagup \end{matrix} C_6H_4$ (CH—CH). Darstellung: Man erwärmt Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (s. o.). Nach dem Erkalten filtrirt man vom Diphtalyl ab, fällt das Filtrat mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Sodalösung, die das Hydrodiphtalyl ungelöst lässt. — Es bildet Nadeln (aus Alkohol), bie bei 228—29° schmelzen, sehr leicht in siedendem Eisessig, und in viel Alkohol löslich sind (133).

Diphtalylimid, $C_{16}H_9NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{———} C = C \diagdown \\ \diagdown C(NH)O\;O\cdot CO \diagup \end{matrix} C_6H_4$ (?), entsteht 1. beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phtalimidin und Natriumacetat auf 220—230° (134); 2. bei mehrstündigem Kochen von Phtalid mit Phtalimid (134); 3. bei 8stündigem Erhitzen von 2·5 Thln. Phtalimid, 2·2 Thln. Phtalimidin und 1·5 Thln. Natriumacetat auf 220° (134); 4. beim Erwärmen von Diphtalyllaktonsäure mit Ammoniak (135). — Es bildet Nadeln (aus Eisessig), die oberhalb 274° schmelzen und leicht löslich in Natronlauge sind.

Diphtalylsäure, $C_{16}H_{10}O_6 = COOH\cdot C_6H_4(CO\cdot CO)\cdot C_6H_4\cdot COOH$ (?), entsteht 1. aus Diphtalyl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, Brom oder Chlor (136); 2. durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid und Oxydation der entstandenen Produkte mit Brom (136); 3. durch Oxydation der Diphtalylaldehydsäure (132); 4. beim Behandeln von Diphtalylbromid mit alkoholischem Kali (135); 5. durch Oxydation von Diphtalyllaktonsäure durch Kaliumpermanganat oder Chlor (135); 6. bei der Oxydation von αα-Dinaphtyl-β-Dichinon, $C_{20}H_{10}O_4$

(138), und 7. von o-Dibenzyldicarbonsäure, $C_{16}H_{14}O_4$, mit Kaliumpermanganat (139). —

Darstellung: 1. Man erwärmt 35 Grm. Diphtalyl mit 80 Grm. 95 proc. Alkohol, giesst 50 Grm. 33 proc. Kalilauge hinzu, verdünnt die klare Lösung mit 400 Cbcm. Wasser, giebt 50 Cbcm. obiger Kalilauge hinzu und lässt zu der mässig warmen Lösung unter Umrühren 21·2—21·5 Grm. Brom fliessen, bis sich die Lösung entfärbt; darauf fällt man mit Salzsäure.

Statt Brom hinzuzufügen, kann man auch Cl einleiten oder $\frac{2}{3}$ Mol. Kaliumpermanganat verwenden (136).

2. 100 Grm. Phtalsäureanhydrid werden mit 400 Grm. Eisessig, 100 Grm. Essigsäureanhydrid und 150 Grm. Zinkstaub behandelt und das dadurch entstandene Gemisch von Diphtalyl und Hydrodiphtalyl mit alkalischer Brom- ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Lösung oxydirt. Die bei der Reduction gleichzeitig entstandene Hydrodiphtalyllaktonsäure wird für sich in Soda gelöst und 2—3 Stunden lang mit 2 Mol. Kaliumpermanganat erwärmt (136).

Die Diphtalylsäure bildet mikroskopische Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 270—272°, die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff wenig löslich, in Phenol dagegen löslich sind. Beim Erhitzen bildet sie Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid; beim Kochen mit concentrirten Alkalien geht sie in Phtalsäure über. — Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduciren sie zu o-Dibenzyldicarbonsäure, $C_{16}H_{14}O_4$, und (etwas) Diphtalyl. — Unter dem Einfluss des Lichtes nimmt eine ammoniakalische, mit etwas Alkohol oder Aether versetzte Diphtalylsäurelösung die charakteristische Färbung der Diphtalyllaktonsäure an.

Bei kurzem Erhitzen von Diphtalylsäure mit verdünnter Natronlauge auf 110 bis 115° entsteht Benzhydroltricarbonsäure, $(COOHC_6H_4)_2C(OH)COOH$, während mit concentrirter Kalilauge bei 125° Benzhydrodicarbonsäure gebildet wird, $(COOHC_6H_4)_2CHOH$ (136). —

Durch Digestion mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 180—190° entsteht die Verbindung

$$C_{16}H_8N_2O_4 = \overbrace{CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C}^{N} \cdot \overbrace{C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2}^{N},$$

die leichter aus Diphtalylsäureanhydrid (s. u.), 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol im Rohre bei 100° entsteht; sie bildet feine Nadeln, die bei 285—86° schmelzen, kaum löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform sind, dagegen unzersetzt in Natronlauge sich lösen. Nimmt man die Digestion in offenen Gefässen auf dem Wasserbade vor, so entsteht die Verbindung

$$C_{18}H_{13}NO_5 = \overbrace{CO_2 \cdot C_6H_4C}^{N} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 (?);$$

dieselbe bildet längliche Tafeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 150—52° schmelzen und sich in Alkalien erst beim Erwärmen lösen (136).

Salze. Bariumsalz, $C_{16}H_8O_6Ba + 2H_2O$, bildet kleine Blättchen.

Silbersalz, $C_{16}H_8O_6Ag_2$, bildet kleine Nadeln (aus heissem Wasser).

Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl und bildet bei 191—192° schmelzende, citronengelbe Nadeln (aus Methylalkohol) (136).

Dimethylderivat, $C_{18}H_{14}O_6$, bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch von Diphtalylsäure und Methylalkohol. — Schmelzpunkt 275—276°. Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° zerfällt es in Chlormethyl und Diphtalylsäure. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 200° geht es theilweise in den bei 191° schmelzenden Dimethylester über (136).

Aethylderivat, $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_9O_6(C_2H_5)$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch von Diphtalylsäure und Aethylalkohol. —

Es bildet Tafeln (aus Alkohol-Chloroform), die bei 174° schmelzen, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in kalter Sodalösung und verdünnter Natronlauge sind. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° entsteht Diphtalylsäure (136).

Diäthylester, $C_{20}H_{18}O_6 = C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$, entsteht aus dem Silbersalz und Aethyljodid; sowie aus Diphtalylsäure und absolutem Alkohol bei 200°. — Es bildet citronengelbe Nadeln, die bei 154—155° schmelzen.

Diphtalylsäureanhydrid, $C_{16}H_8O_5$, entsteht bei 7—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diphtalylsäure mit 10 Thln. Acetanhydrid auf 200°. — Krystalle (aus Eisessig), die bei 164·5—165° schmelzen, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in heissem Eisessig sind. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Diphtalylsäure (136).

Hydroxydiphtalylsäure, $C_{16}H_{14}O_5 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wird durch Kochen ihres Anhydrids (s. u.) mit Alkalien gewonnen. Sie bildet Prismen, die bei raschem Erhitzen, unter Anhydridbildung, bei 170° schmelzen. Schon beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wie beim Erhitzen für sich auf 120° geht die Säure in ihr Anhydrid über (217).

Das Silbersalz, $C_{16}H_{12}Ag_2O_5$, ist ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erhitzen Phtalanhydrid abgiebt. Mit Jodäthyl bildet es den

Diäthylester, $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$, der einen bräunlichen Syrup darstellt.

Hydroxydiphtalylsäure-Anhydrid=Hydrodiphtallaktonsäure, $C_{16}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overset{\frown O \frown}{CH \cdot C_6H_4 \cdot CO}$, entsteht durch Reduction von Phtalanhydrid oder besser von Diphtalyl mit Zinkstaub und Essigsäure. — Es bildet kurze, dicke, vierseitige Prismen (aus Alkohol), die in Wasser fast unlöslich, in heissem, starkem Alkohol sehr leicht, in kaltem wenig löslich sind. Schmp. 198·5° (218). Das Anhydrid ist sehr beständig; durch Kochen mit überschüssigem Alkali geht es in die Hydroxydiphtalylsäure, durch Erhitzen mit Cyankalium auf 215° in die isomere Stilbendi-o-Carbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4COOH$, über. Durch Erhitzen mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Dibenzyldi-o-Carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_4$ (217).

Hydrophtalsäuren (BAEYER, Ann. Chem. 258, pag. 157 ff.).

Dihydrophtalsäure (140), $C_6H_6(COOH)_2$, entsteht durch Reduction von Phtalsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam.

Darstellung: 60 Grm. Phtalsäureanhydrid werden mit 120 Grm. krystallisirter Soda in 420 Grm. Wasser gelöst und der auf Zimmertemperatur gebrachten Flüssigkeit 250 Grm. 3proc. Natriumamalgam zugefügt. Sobald dies verbraucht ist, was etwa ½ Tag dauert, wird mit Kohlendioxyd gesättigt, dann wieder 250 Grm. Natriumamalgam eingetragen und so fort bis 1500 Grm. Amalgam verbraucht sind. Häufiges Umrühren wirkt beschleunigend. Das Ende der Reaction erkennt man folgendermaassen: 3—4 Tropfen der stark alkalischen Flüssigkeit werden mit 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit etwa 2 Cbcm. Aether extrahirt. Von dieser ätherischen Flüssigkeit nimmt man ca. 1 Cbcm., löst den nach Verjagen des Aethers bleibenden Rückstand in 4—5 Tropfen Wasser und versetzt mit einem Tropfen Bleizuckerlösung; es entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich durch zwei Tropfen 50proc. Essigsäure in Lösung bringen lässt, wenn keine Phtalsäure mehr vorhanden ist. Der Zusatz von mehr Essigsäure ist zu vermeiden, da auch das phtalsaure Blei in viel verdünnter Essigsäure löslich ist.

Ist alle Phtalsäure verschwunden, so wird die Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und mit verdünnter Säure gefällt. Der Niederschlag wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute ca. 85 % an reiner Säure.

Die Dihydrophtalsäure krystallisirt aus Wasser in schönen, glänzenden Krystallen, die bei schnellem Erhitzen bei 215° schmelzen und dem asymmetrischen Krystallsystem angehören. Sie löst sich in 208 Thln. kaltem und in 16 Thln. kochendem Wasser. Bildet mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Bei mässigem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid sublimirt Phtalsäureanhydrid (340); bei starkem Erhitzen entsteht Benzoylchlorid (140). Kaliumpermanganat zerstört die Säure sofort. Die Dihydrophtalsäure addirt leicht 2 Mol. Bromwasserstoff unter Bildung des Dihydrobromids, $C_8H_{10}Br_2O_4$, welches bei 215° schmelzende Blättchen (aus Wasser) bildet; bei langsamer Krystallisation aus Wasser erhält man grössere Krystalle, $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$, die bei 200° schmelzen.

Auch 2 Atome Brom werden von Dihydrophtalsäure leicht aufgenommen: die so entstehende Säure, $C_8H_8Br_2O_4$, schmilzt bei 185°, zersetzt sich aber schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade. Von Permanganat wird die Säure zerstört. Zinkstaub und Eisessig regeneriren Dihydrophtalsäure.

Salze (141, 340). Die sauren Kali- und Natronsalze krystallisiren in Blättern.

Bariumsalze, $(C_8H_7O_4)_2Ba + H_2O$ und $C_8H_6O_4Ba$ (bei 125°).

Kalksalze, $(C_8H_7O_4)_2Ca$ (bei 110°) und $C_8H_6O_4Ca$ (bei 120°).

Bleisalz, $C_8H_6O_4Pb$, bildet ein Krystallpulver, das in Wasser kaum, in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist (Unterschied von dem darin schwer löslichen Bleiphtalat).

Dimethylester, $C_6H_6(COOCH_3)_2$, wird aus Dihydrophtalsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt. Siedep. um 250°. Bildet mit Brom ein in Prismen vom Schmp. 119° krystallisirendes Bromid.

Tetrahydrophtalsäuren sind vier isomere bekannt (340):

I. a-Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(COOH)_2$, entsteht neben der isomeren b-Säure beim Kochen von Phtalsäure oder Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam (340).

Darstellung. 1. aus Phtalsäure: 5 Grm. Phtalsäureanhydrid und 10 Grm. krystallisirte Soda werden in einem Rundkolben von 300 Cbcm. Inhalt in 35 Cbcm. Wasser gelöst, 150 Grm. 3proc. Amalgam auf einmal hinzugefügt und am Rückflusskühler gekocht, bis nach gewöhnlich 3 Stunden das Amalgam verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird darauf schwach mit Salzsäure angesäuert, zur Abscheidung der Kieselsäure über Nacht stehen gelassen, filtrirt und schliesslich mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen.

Neben der a-Säure entstehen kleinere Mengen der b-Säure.

2. Aus Dihydrophtalsäure: Man verwendet zur Reduction 5 Grm. Dihydrosäure, 8·5 Grm. krystallisirte Soda und 100 Grm. Amalgam; die Reduction dauert etwa 2 Stunden. Hier entstehen grössere Mengen der b-Säure.

Trennung der beiden Säuren: das fein zerriebene und gut getrocknete Rohprodukt wird mit der 3½ fachen Menge Acetylchlorid übergossen und in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche im Sommer einen, im Winter zwei Tage stehen gelassen. Darauf wird das Ungelöste abgesaugt, mit Aether gewaschen und zur Gewinnung der b-Säure aus Wasser umkrystallisirt.

Diese Trennungsmethode beruht darauf, dass die a-Säure schon in der Kälte von Acetylchlorid in Anhydrid verwandelt wird, während die b-Säure unangegriffen bleibt.

Das Filtrat von der b-Säure wird darauf zur Entfernung des Acetylchlorids bei gelinder Wärme unter Vermeidung des Zutritts von Wasserdämpfen zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether aufgenommen und mit einer ganz concentrirten Lösung von Pottasche geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung die Pottaschelösung nicht mehr gelb färbt (um etwa vorhandene Dihydrosäure zu entfernen). Nach Filtriren wird der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt.

Die a-Tetrahydrosäure schmilzt bei raschem Erhitzen bei 215°, löst sich in 114 Thln. kaltem Wasser bei ca. 10° und krystallisirt daraus in gut ausgebildeten Krystallen. Die Säure ist beständig und wird durch Kochen mit concentrirter Kali- oder -Natronlauge nicht verändert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht hauptsächlich Bernsteinsäure.

Wird die Säure Bromdämpfen ausgesetzt, so geht sie in ein bei 225° schmelzendes Bromid über, welches nicht mehr auf Permanganat reagirt.

Der Methylester, der aus der Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt wurde, ist ein farbloses Oel, das mit Brom ein aus Ligroïn sehr schön krystallisirendes Bromid vom Schmp. 73—74° bildet.

a-Tetrahydrophtalsäure-Anhydrid, $C_6H_8<{CO \atop CO}>O$. Die a-Tetrahydrophtalsäure löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in Acetylchlorid auf. Nach Verjagen des letzteren hinterbleibt das Anhydrid als krystallinische Masse, die sich leicht in trocknem Aether löst und durch Verdunsten desselben in Prismen erhalten wird. Schmp. 78—79°. Löst sich leicht in heissem Wasser unter Rückbildung der Säure.

Das Anhydrid entsteht auch beim Erhitzen der Säure bis zum Schmelzpunkt. Doch tritt dann zugleich auch eine Umlagerung in das Anhydrid der c-Tetrahydrophtalsäure ein.

II. b-Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(COOH)_2$, entsteht beim Kochen von Phtalsäure und namentlich von Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam. (Darstellung (s. o.) — Sie bildet Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 215—218°.

Dimethylester, $C_6H_8(COOCH_3)_2$, ist ein farbloses Oel, welches in der Kälte zu bei 39—40° schmelzenden Krystallen erstarrt. Er bildet leicht ein in bei 116—117° schmelzenden Tafeln krystallisirendes Dibromid.

Anhydrid, $C_6H_8<{CO \atop CO}>O$, bildet sich bei der Behandlung mit Acetylchlorid nur schwierig und erfordert längeres Kochen damit. — Nadeln (aus Aether) vom Schmp. 140°.

III. c-Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(COOH)_2 + H_2O$, erhält man 1., wenn man die a-Säure einige Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt; 2. durch trockne Destillation von Hydropyromellithsäure (143, 341).

Darstellung: Man bedient sich der rohen, durch Kochen der Phtalsäure mit Natriumamalgam erhaltenen Tetrahydrophtalsäure. 50 Grm. dieser Säure werden in einer Retorte, die dadurch etwa zur Hälfte angefüllt wird, in einem Oelbade zum Schmelzen und dann noch etwa eine Stunde auf 220—230° erhitzt, bis kein Wasser mehr überdestillirt. Die braune, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade in einer tarirten Porzellanschale eingedampft, bis das Gewicht des Rückstandes 42 Grm. beträgt.

Dieses Verfahren gestattet, die c-Säure von allen andern zu trennen, da sie allein schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ihr Anhydrid übergeht; doch muss die Dauer des Erhitzens genau inne gehalten werden.

Das Anhydrid wird dann durch Auflösen in heissem Wasser in die Säure übergeführt, die bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels theils in Blättchen, theils in grossen, schön ausgebildeten Tafeln erhalten wird, die an der Luft schnell verwittern. Erwärmt man die wasserhaltigen oder noch feuchten, wasserfreien Blättchen auf dem Wasserbade, so schmelzen sie unter Anhydridbildung; trocknet man die Säure dagegen im Vacuum oder durch gelindes Erwärmen, so schmilzt sie erst bei 120° unter sofortiger Wasserabspaltung.

Sehr charakteristisch sind die Erscheinungen beim Verdunsten einer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade: Wenn das Wasser fast ganz verjagt ist, hinterbleibt ein Syrup, der bei weiterem Erwärmen und namentlich beim Umrühren durch Ausscheidung von Krystallen, die wahrscheinlich aus der Säure bestehen, trübe wird. Erwärmt man nun weiter, so verschwinden die Krystalle wieder, und man erhält eine farblose, klare Flüssigkeit, die beim Abkühlen sofort krystallisirt und aus dem reinen Anhydrid besteht. Da letzteres auf dem Wasserbade leicht flüchtig ist und in Quantitäten von 0·1 Grm. auf einem Uhrglase schon in einer halben Stunde vollständig verschwindet, kann man sich leicht überzeugen, ob noch eine andere Hydrophtalsäure dabei ist, da keine derselben so flüchtig ist.

Die c-Säure geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Adipinsäure über.

Durch Einkochen mit concentrirter Kalilauge (nicht mit Natronlauge) wird die c-Säure wieder in die a-Tetrahydrophtalsäure zurückverwandelt.

Anhydrid, $C_6H_8\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$, bildet grössere Tafeln (aus Aether) vom Schmelzpunkt 74°. In kaltem Wasser unlöslich, schmilzt es in heissem und löst sich dann unter Bildung der Säure auf. Sehr flüchtig (s. o.)

Dimethylester, $C_6H_8(COOCH_3)_2$, bildet sich als nicht krystallisirendes Oel beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure. Verbindet sich — im Gegensatze zur Säure und ihrem Anhydride — sehr leicht mit Brom. Dabei entstehen zwei isomere Dibromide; das eine bildet Tafeln vom Schmp. 83—84° und löst sich in kaltem Ligroin; das zweite bildet Nadeln (aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn) vom Schmp. 123—124°. Durch Verseifen des Dibromids mit wässriger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade wird das

Dibromid der Säure, $C_8H_{10}O_4Br_2$, welches direkt nicht darstellbar ist, als schwer lösliches Krystallpulver erhalten. Durch Eisessig und Zinkstaub wird daraus die Tetrahydrophtalsäure regenerirt.

d-Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(COOH)_2$, entsteht, wenn man das bei 140° schmelzende Anhydrid der b-Säure $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 210—220° erhitzt. — Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 174°. Leicht löslich in Wasser Geht beim Erwärmen mit Natronlauge in ein Gemisch von a- und von b-Säure über.

Hexahydrophtalsäuren, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, sind zwei bekannt:

α-Hexahydrophtalsäure, $C_6H_{10}(COOH)_2$ (Fumaroïde Hexahydrophtalsäure), entsteht 1. beim Erhitzen von Dihydrophtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (145); 2. beim Behandeln der aus Hydropyromellithsäure gewonnenen Tetrahydrophtalsäure mit Jodwasserstoff oder mit Natriumamalgam (143); 3) durch Reduktion des Hydrobromids der rohen Tetrahydrophtalsäure oder des Dihydrobromids der Dihydrophtalsäure (341).

Darstellung: Die rohe, durch Kochen von Phtalsäure mit Natriumamalgam erhaltene Tetrahydrosäure wird in Portionen von 5 Grm. mit 30—35 Cbcm. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr einen Tag im Wasserbade erhitzt. Der mit wenig Wasser verdünnte Röhreninhalt wird darauf zur Hälfte mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Darauf versetzt man die nach Verjagen des Aethers restirende syrupförmige Monobromsäure mit einer Lösung von Soda (1 : 10) bis zur alkalischen Reaction und trägt nun unter Eiskühlung 3proc. Natriumamalgam in Portionen zu 10 Grm. unter Umschütteln ein, bis etwa die theoretische Menge verbraucht ist. Schliesslich wird noch ebensoviel Natriumamalgam hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen, wodurch alles Brom bis auf eine geringe Spur entfernt wird. Man kocht darauf die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit zur Zerstörung der

geringen Menge unzersetzt gebliebener bromhaltiger Säure stark ein, neutralisirt zum grössten Theil mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kohlendioxyd, filtrirt und zersetzt mit Permanganat, bis die violette Färbung ½ Stunde stehen bleibt. Die Hexahydrosäure wird nun nach Zusatz von etwas Natriumdisulfit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und nach dem Auswaschen unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. — Ausbeute 75—80% des angewendeten Phtalsäureanhydrids.

Die α-Hexahydrophtalsäure bildet Blättchen (aus Wasser), monosymmetrische lange, dünne Nadeln (aus Aceton). Bei raschem Erhitzen beginnt die gepulverte Säure bei 215° zu erweichen und ist bei 221° völlig geschmolzen. Bei raschem Erhitzen destillirt die Säure unverändert; bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und geht dabei z. Thl. in das Anhydrid der β-Säure (s. u.) über. Gegen alkalische Permanganatlösung ist die Säure in der Kälte beständig, in der Wärme wird sie allmählich angegriffen. Nimmt leicht Brom auf. Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid in gelinder Wärme in das

Anhydrid, $C_6H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$, über, das in langen Nadeln vom Schmp. 140° krystallisirt.

Salze: Das Kalksalz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus und kann zur Trennung von beigemengter Phtalsäure dienen.

Dimethylester, $C_6H_{10}(COOC_2H_5)_2$, aus Säure, Chlorwasserstoff und Methylalkohol bereitet, ist ein nach langem Stehen krystallinisch werdendes Oel. Leicht löslich in Ligroïn. Schmp. 33°.

β-Hexahydrophtalsäure, $C_6H_{10}(COOH)_2$ (= Malenoïde Hexahydrophtalsäure), entsteht als langsam erstarrendes Oel, wenn man das Anhydrid der α-Säure 7 bis 8 Stunden auf 210—220° erhitzt. — Sie bildet kurze vierseitige Prismen vom Schmp. 192°. Geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in die α-Säure über.

Von ihren Salzen sind das Baryum- und das Zinksalz in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Anhydrid, $C_6H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$, entsteht aus der Säure bei ihrem Schmelzpunkt. Krystallinisch. Schmp. 32°. Siedep. 145° bei 18 Millim. Druck.

Halogensubstitutionsprodukte der Phtalsäure.

Chlor wirkt, selbst bei Gegenwart von Jod oder Antimon, nicht auf Phtalsäure ein; leitet man aber das Gas in eine kalte, alkalische Lösung der Säure, so tritt Substitution ein; es entsteht eine Monochlorphtalsäure, $C_8H_5ClO_4$, die (aus Benzol) in Nadeln krystallisiert, bei 149—150° schmilzt, leicht löslich in Weingeist ist und nach dem Verdunsten desselben als langsam krystallisirender Syrup zurückbleibt. Sie bildet ein Natriumsalz, $C_8H_4NaClO_4$. Beim Erhitzen geht sie in das

Anhydrid, $C_8H_3ClO_3$, über, das bei 140—143° schmelzende Krystalle bildet, die in Benzol und Ligroïn unlölich, in Chloroform aber löslich sind (146).

α-Chlorphtalsäure, $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$ (COOH:COOH:Cl = 1:2:4], entsteht beim Erhitzen von ε-Dichlornaphtalin (Schmp. 135°) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 auf 150° (147); ferner beim Behandeln von Chlor-β-Naphtol mit Salpetersäure (148); sowie bei der Oxydation von Chlor-o-Toluylsäure ($COOH:CH_3:Cl = 1:2:4$ und $= 1:2:5$) mit Kaliumpermanganat (149).

Sie bildet seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 130—134° (149);

148° (148) schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und beim Schmelzen mit Kali in α-Oxyphtalsäure übergehen.

Salze. Saures Baryumsalz, $(C_8H_4ClO_4)_2Ba + H_2O$, bildet kleine, in Wasser lösliche Nadeln.

Neutrales Baryumsalz, $C_8H_3ClO_4Ba$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung als Haut ab.

Kaliumsalz bildet grosse Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Dimethylester bildet Nadeln (aus Ligroïn), die bei 37° schmelzen (150).

Diäthylester ist flüssig; siedet bei 300—305° und erstarrt bei —20° krystallinisch (150).

Trichlorid, $C_8H_3Cl_3O_2 = C_6H_3Cl{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$, entsteht durch Erhitzen des Trichlorids der α-Sulfophtalsäure mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 200—220°, $SO_2Cl\cdot C_6H_3{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O + PCl_5 = C_6H_3Cl{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O + SOCl_2 + POCl_3$. — Flüssig; Siedep. 275—276°. Wird durch Erwärmen mit Wasser, wie durch Verseifen mit Kalilauge in α-Chlorphtalsäure übergeführt (150).

α-Chlorphtalsäureanhydrid, $C_8H_3ClO_3 = C_6H_3Cl{<}^{CO}_{CO}{>}O$, entsteht bei der Destillation der α-Chlorphtalsäure; es bildet glänzende, trikline Prismen, (151), die bei 95° schmelzen und bei 294·5° bei 720 Millim. sieden (150). Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroïn.

α-Chlorphtalsäureimid, $C_8H_4ClNO_2$, wird durch Einleiten von Ammoniak in das geschmolzene Anhydrid dargestellt. — Schmp. 210—211°; schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn (150).

ν-Chlorphtalsäure, $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl{<}^{COOH}_{COOH}$ ($CO_2H : CO_2H : Cl = 1:2:3$), entsteht bei der Oxydation von Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) mit Chromsäure und Essigsäure (152); sowie bei der Oxydation von ν-Chlortoluylsäure mit Kaliumpermanganat (149). — Sie bildet Nadeln (aus Wasser), die bei 179—81° (149); 184° (152) schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Wasser von 14° nimmt 2·16 g Säure auf. Beim Schmelzen mit Kali wird α-Oxyphtalsäure gebildet.

Salze. Silbersalz, $C_8H_3Ag_2ClO_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt.

Baryumsalz, $C_8H_3BaClO_4 + H_2O$, ist in kaltem Wasser leicht, in heissem schwer löslich; durch langes Kochen mit Wasser nimmt es noch ein H_2O auf und wird auch in kaltem Wasser unlöslich (149).

ν-Chlorphtalsäure-Anhydrid, $C_8H_3ClO_3 = C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}O$, sublimirt in Nadeln, die bei 122°; 124·5—125·5° schmelzen.

α-Dichlorphtalsäure, $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2{<}^{COOH}_{COOH}$, entsteht beim Kochen des Naphtalinchlorids, $C_{10}H_6Cl_2\cdot Cl_4$, mit Salpetersäure (153); sowie beim Erhitzen von Dichlor-o-Xylol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 auf 200° (154).

Sie bildet derbe, gelbliche, in einander gewachsene Prismen, die bei 183 bis 185° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser sind.

Salze. Baryumsalz, $C_8H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Prismen.

Calciumsalz, $C_8H_2Cl_2O_4Ca + 4H_2O$, bildet gelbliche Prismen, die in Wasser schwer löslich sind.

α-Dichlorphtalsäureanhydrid, $C_8H_2Cl_2O_3 = C_6H_2Cl_2{<}{CO \atop CO}{>}O$, entsteht bei längerem Erhitzen der Säure (153, 155). Es bildet der Benzoësäure ähnliche Krystalle, die bei 187° schmelzen.

β-Dichlorphtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Trichlornaphtalin (Schmp. 90°) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·16 auf 210° (156). Sie ist honigartig.

Salze. Silbersalz, $C_8H_2Cl_2O_4 \cdot Ag_2$, ist ein in heissem Wasser löslicher Niederschlag.

Baryumsalz, $C_8H_2Cl_2O_4Ba$, ist leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt.

Bleisalz, $C_8H_2Cl_2O_4Pb$, stellt einen pulverigen Niederschlag dar.

o-(β-)Dichlorphtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, entsteht durch Oxydation von gechlortem Naphtalin; schmilzt bei 118°; ist sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn löslich. Beim Glühen mit Kalk entsteht o-Dichlorbenzol (157).

Salze. Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_8H_2Cl_2O_4$, (bei 110°) bildet in Wasser äusserst lösliche Blättchen.

Das Silbersalz, $Ag_2C_8H_2Cl_2O_4$, ist ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_8H_2Cl_2O_4 + 2H_2O$, ist in Wasser sehr schwer löslich. Auch das Calciumsalz, $Ca \cdot C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$, löst sich in Wasser schwierig.

Monoäthylester, $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2{<}{COOH \atop CO \cdot OC_2H_5}$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung von Dichlorphtalsäureanhydrid. Er bildet Krystalle (aus Alkohol), die bei 75—85° schmelzen. — Das Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_{10}H_7Cl_2O_4$, bildet in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether kaum lösliche Krystalle.

Diäthylester, $C_6H_2Cl_2{<}{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt; er bildet monokline Prismen (aus Alkohol), die bei 60° schmelzen.

o-(β-)Dichlorphtalsäureanhydrid, $C_8H_2Cl_2O_3 = C_6H_2Cl_2{<}{CO \atop CO}{>}O$, entsteht beim Erhitzen der Säure auf 160°. Es bildet Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 149—151° schmelzen, bei 339—340° bei 730 Millim. Druck sieden. Es löst sich reichlich in Benzol, wenig in Alkohol und Aether (157).

o-(β-)Dichlorphtalsäurechlorid, $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6H_2Cl_2{<}{CCl_2 \atop CO}{>}O$, entsteht bei 6—7 stündigem Erhitzen von Dichlorphtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 160°. Es schmilzt unterhalb 50° und siedet bei 312 bis 316°. Von Natron wird es nur wenig angegriffen; von Zinn und Salzsäure zu Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2$, reducirt (157).

o(-β-)Dichlorphtalsäuretetrachlorid, $C_8H_2Cl_6O = C_6H_2Cl_2{<}{CCl_2 \atop CCl_2}{>}O$, bildet sich beim Erhitzen von Dichlorphtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf mehr als 200°. — Es bildet grosse Nadeln (aus Alkohol), die bei 117° schmelzen (157).

o(-β-)Dichlorphtalsäureimid, $C_8H_3Cl_2NO_2 = C_6H_2Cl_2{<}{CO \atop CO}{>}NH$, wird durch Einleiten von Ammoniak in das geschmolzene Anhydrid dargestellt. — Es bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 191° (157).

Trichlorphtalsäure, $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(COOH)_2$, ist durch Oxydation von β-Pentachlornaphtalin (Schmp. 177°) mit Salpetersäure erhalten worden (158), sowie beim Erhitzen von Trichlor-o-Xylol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15

auf 200° (154). Sie bildet eine gelblichweisse krystallinische Masse, welche beim Erhitzen in das

Anhydrid, $C_8HCl_3O_3 = C_6HCl_3<\substack{CO \\ CO}>O$, übergeht. Dasselbe sublimirt in langen, bei 157° schmelzenden Nadeln.

Nach LAURENT entsteht bei der Oxydation von Hexachlornaphtalin, $C_{10}H_2Cl_6$, durch Salpetersäure eine Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_8HCl_3O_3$ zerfällt.

Tetrachlorphtalsäure, $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4(COOH)_2$, wurde durch Erhitzen von α-Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15—1·2 im Rohre auf 180—200° (159), sowie beim Erhitzen von β-Heptachlornaphtalin oder von β-Pentachlor-α-naphtochinon mit concentrirter Salpetersäure gewonnen (160).

Darstellung: In ein auf 200° erhitzes Gemisch von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 6 Thln. Antimonpentachlorid wird anhaltend Chlor geleitet; das Produkt wird fractionirt (161).

Tetrachlorphtalsäure scheidet sich aus der wässrigen Lösung, bei raschem Erkalten, in Blättchen, bei langsamem in harten, dicken Tafeln aus, die unter gleichzeitigem Zerfall in Wasser und Anhydrid bei 250° schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0·57 Thle. Säure, bei 99° 3·03 Thle. (162). Die Säure ist in Chloroform und Benzol wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie ist beständig gegen Oxydationsmittel. Natriumamalgam führt sie in alkoholischer Lösung in Phtalsäure über (163); Phosphor und Jodwasserstoffsäure erzeugen bei 230° Tetrachlorxylylenoxyd, $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, und Tetrachlorphtalid, $C_8H_2Cl_4O_2$; alkoholisches Kali bei 200° Trichloroxyphtalsäure. Beim Glühen mit Kalk entsteht Perchloranthrachinon, $C_{14}Cl_8O_2$.

Salze. Kaliumsalz, $C_8K_2Cl_4O_4$, bildet Nadeln, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind.

Silbersalz, $C_8Ag_2Cl_4O_4$, bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $C_8BaCl_4O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein in Wasser fast unlösliches Krystallpulver.

Kupfersalz, $C_8CuCl_4O_4 + 2H_2O$, fällt als grüner, amorpher Niederschlag, der rasch zu blaugrünen, mikroskopischen Nadeln wird. Es ist unlöslich in Wasser.

Das Bleisalz stellt einen krystallinischen, pulverigen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag dar.

Dimethylester, $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4O_4(CH_3)_2$, bildet grosse, bei 92° schmelzende Prismen (162).

Aethylester, $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_8HCl_4O_4(C_2H_5)$, wird dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Er schmilzt bei 94—95°; zersetzt sich bei 150° unter Bildung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid. Er ist kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Sodalösung (162).

Diäthylester, $C_{12}H_{10}Cl_4O_4 = C_8Cl_4O_4(C_2H_5)_2$, bildet sich beim Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl; sowie durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Tetrachlorphtalsäurechlorid (162; 164). — Er bildet grosse Säulen vom Schmp. 60—60·5°. — Unter gewissen Umständen bildet sich nach der letzteren Methode ein in Tafeln krystallisirender, bei 124° schmelzender Diäthylester (165).

Tetrachlorphtalsäureanhydrid, $C_8Cl_4O_3 = C_6Cl_4<\substack{CO \\ CO}>O$, bildet oblique Krystalle (165); sublimirt in langen Prismen oder Nadeln (159, 162), die schwer in Aether, nicht löslich in kaltem Wasser sind, beim Kochen mit Wasser langsam in Tetrachlorphtalsäure übergehen; dasselbe bewirken Alkalien. Zinkstaub und Eisessig bewirken Reduction zu Tetrachlorphtalid.

Tetrachlorphtalsäurechlorid, $C_8Cl_6O_2 = C_6Cl_4<\substack{CCl_2 \\ CO}>O$, entsteht bei 1—2stündigem Erhitzen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 1 Mol. Phos-

phorpentachlorid auf 200—220°. — Es bildet grosse Tafeln (aus Benzol), die bei 118° schmelzen und unter 793 Millim. Druck bei 336° sieden (162).

Tetrachlorphtalsäuretetrachlorid, $C_8Cl_8O = C_6Cl_4{<}^{CCl_2}_{CCl_2}{>}O$, entsteht durch 6stündige Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Säureanhydrid bei 200°. Es bildet glänzende Rhomboëder (aus Aether), die bei 140° schmelzen, leicht in Aether löslich sind. Alkoholisches Kali greift es selbst beim Erwärmen nur wenig an (162).

Tetrachlorphtalsäureimid, $C_8HCl_4O_2N = C_6Cl_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH$, entsteht durch Einleiten von Ammoniak in das geschmolzene Anhydrid. — Es schmilzt gegen 360°; ist sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in siedendem Eisessig, Anilin und Phenol (162).

v-Monobromphtalsäure, $C_8H_5BrO_4 = C_6H_3Br(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von o-Brom-o-Toluylsäure mit verdünnter Salpetersäure (166) und bei der Oxydation von α-Bromnaphtalin (167). — Schmp. 156—158°. Sie bildet das

Anhydrid, $C_8H_3BrO_3 = C_6H_3Br{<}^{CO}_{CO}{>}O$, das bei 95° schmilzt.

α-Monobromphtalsäure, $C_6H_3Br(COOH)_2$, entsteht neben der vorigen beim Bromiren von Phtalsäure (168); bei der Oxydation von Tetrabrom-β-naphtol mit alkoholischer Kaliumpermanganatlösung (169); bei 2—3stündigem Kochen von 15 Grm. Bromnitronaphtalin (Schmp. 122·5°) mit 30—32 Grm. Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser (170); bei der Oxydation von Dibromnaphtalin (Schmp. 131·5°) mit Chromsäure in Eisessig (171). — Sie bildet kleine, prismatische Nadeln, die unter Anhydridbildung bei 178·5° schmelzen. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, ist dagegen in Chloroform fast unlöslich.

Baryumsalz, $C_8H_3BrO_4 \cdot Ba$, bildet in Wasser wenig lösliche, perlmutterglänzende Tafeln.

Anhydrid, $C_8H_3BrO_3$, bildet kleine, bei 133—134° (171) schmelzende Nadeln, die in Wasser löslich sind und schwierig sublimiren.

Durch Behandeln von α-Bibromnaphtalin mit Salpetersäure wurde eine Bromphtalsäure gewonnen, die bei 135° schmolz, und deren bei 207—208° schmelzendes Anhydrid in Nadeln sublimirte.

β-Monobromphtalsäure, $C_6H_3Br(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von p-Brom-o-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung. — Sie schmilzt bei 168° und ist in warmem Wasser sehr löslich (172).

Anhydrid, $C_8H_3BrO_3$, sublimirt in Nadeln, die bei 106—108° schmelzen und bei 297—301° sieden (172).

Beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200° entsteht nach FAUST (173) und PECHMANN (168) eine Bromphtalsäure, die bei 138—140° schmilzt, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und ein bei 60—65° schmelzendes Anhydrid bildet. Nach GUARESCHI (171) ist dieselbe ein Gemenge von α- und β-Bromphtalsäure.

α-Dibromphtalsäure, $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(COOH)_2$(COOH:COOH:Br:Br = 1:2:3:6), entsteht bei ½stündigem Kochen von 25 Grm. (1·4)-Dibromnaphtalin und 230 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4. — Sie stellt ein krystallinisches, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver dar, das bei 135° unter Zersetzung schmilzt.

Das Natriumsalz, $C_8H_2Na_2Br_2O_4$, wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt; es bildet perlmutterglänzende, mikroskopische Tafeln (174).

Das Anhydrid, $C_8H_2Br_2O_3 = C_6H_2Br_2{<}^{CO}_{CO}{>}O$, sublimirt beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt in perlmutterglänzenden Nadeln, die bei 207·5 bis 208° schmelzen und in Alkohol löslich, in Aether wenig löslich sind (174).

β-Dibromphtalsäure entsteht bei 18stündigem Erhitzen von 5 Grm. Pentabrom-α-Naphtol mit 50 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 auf 150°. — Sie bildet Nadeln (aus heissem Wasser), die unter Anhydridbildung bei 206° schmelzen, leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in Ligroïn und kaltem Wasser löslich sind (175).

Salze. Silbersalz, $C_8H_2Ag_2Br_2O_4$, fällt als flockiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in Blättchen krystallisirt.

Baryumsalz, $C_8H_2BaBr_2O_4$, stellt einen amorphen, bald krystallinisch werdenden, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag dar.

Calciumsalz, $C_8H_2CaBr_2O_4$, fällt amorph, wird bald krystallinisch und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Das Anhydrid, $C_8H_2Br_2O_3 = C_6H_2Br_2<{CO \atop CO}>O$, sublimirt in langen Nadeln, die bei 208° schmelzen, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind (175).

Tribromphtalsäure, $C_8H_3Br_3O_4 = C_6HBr_3(COOH)_2$, entsteht durch Oxydation von Pentabrom-β-Naphtol mit Salpetersäure.

Darstellung: Je 5 Grm. Tetrabrom-β-Naphtachinon werden mit 50 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die gebildete Säure wird in Aether gelöst und mit Ligroïn gefällt. —

Sie bildet silberglänzende Blättchen (aus heissem Wasser), die bei 190—191° schmelzen; ist fast unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem Wasser, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig (176).

Salze. Silbersalz, $C_8H\cdot Ag_2\cdot Br_3O_4$, ist ein flockiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Baryumsalz, $C_8H\cdot Ba\cdot Br_3O_4 + 2H_2O$, fällt flockig; krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen.

Calciumsalz, $C_8H\cdot Ca\cdot Br_3O_4 + 2H_2O$, bildet in kaltem Wasser ziemlich lösliche Blättchen.

Das Anhydrid, $C_8HBr_3O_3 = C_6HBr_3<{CO \atop CO}>O$, sublimirt beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt in Blättchen, die bei 157° schmelzen, unzersetzt flüchtig, in kaltem Wasser unlöslich sind und durch Kochen mit Wasser in die Säure übergehen (176).

Tetrabromphtalsäure, $C_8H_2Br_4O_4 = C_6Br_4<{COOH \atop COOH}$, entsteht durch Oxydation von Tetrabrom-o-Xylol mit Salpetersäure.

Darstellung: Je 5 Grm. Tetrabrom-o-Xylol werden mit 50 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 und 10 Grm. Brom 5 Stunden lang auf 170° erhitzt (175).

Sie bildet feine Nädelchen (aus kochendem Wasser) oder Prismen (durch Verdunstung der Benzollösung), die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und unter Anhydridbildung bei 266° schmelzen.

Salze. Die Alkalisalze der Tetrabromphtalsäure sind in Wasser leicht, alle übrigen schwer löslich.

Das Baryumsalz, $C_8Br_4O_4\cdot Ba$ und das Calciumsalz, $C_8Br_4O_4\cdot Ca$, stellen körnig krystallinische Niederschläge dar.

Das Anhydrid, $C_8Br_4O_3 = C_6Br_4<{CO \atop CO}>O$, sublimirt in glänzenden Nädelchen. Schmp. 258—259°. —

Nitrophtalsäuren.

v-Nitrophtalsäure, $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:NO_2 = 1:2:3)$, entsteht bei längerem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure (3, 177); durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phtalsäure (173); durch

Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Kaliumpermanganat (178); oder von α-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure (179).

Darstellung: Man löst 1 Thl. Nitronaphtalin in 7 Thln. Essigsäure von 90§ und setzt allmählich 5 Thle. Chromtrioxyd zu, worauf man mit Wasser fällt und die Lösung behufs Entfernung von gleichzeitig entstandenem o-Nitrophtalid mit Chloroform ausschüttelt. Zu der sauren Flüssigkeit setzt man dann Baryumcarbonat und zerlegt das unlösliche Baryumnitrophtalid mit Soda. Darauf säuert man die Lösung an und zieht die Nitrophtalsäure mit Aether aus (179).

Die Säure bildet blassgelbe, monokline Prismen (aus Aether), die, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen (180), bei 219—220° schmelzen (181, 34). Sie ist wenig löslich in Chloroform und kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. 100 Thle. Eisessig lösen bei 26° 7·5 Thle Säure.

Salze. Saures Ammoniumsalz, $(NH_4)\cdot C_8H_4NO_6 + 2H_2O$, bildet Nadeln.

Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_8H_3NO_6$, bildet orthorhombische Prismen, die in Wasser weit löslicher sind als das saure Salz.

Saures Kaliumsalz, $C_8H_4KNO_6 + H_2O$, ist schwer löslich in Wasser.

Neutrales Kaliumsalz, $C_8H_3K_2NO_6 + H_2O$ (wasserfrei aus heissem 90proc. Alkohol).

Silbersalz, $C_8H_3Ag_2NO_6$, stellt ein in Wasser unlösliches, beim Erhitzen verpuffendes Pulver dar.

Baryumsalz, $C_8H_3BaNO_6$, bildet mikroskopische Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem löslich sind.

Bleisalz, $C_8H_3PbNO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein schwer löslicher Niederschlag.

Zinksalz, $C_8H_3ZnNO_6$, bildet Nadeln, die in warmem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem.

Monoäthylester, $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases}$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung von Nitrophtalsäure. — Es bildet lange Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 110·5° schmelzen.

Silbersalz, $C_{10}H_8AgNO_6$, bildet Nadeln (aus heissem Wasser), die beim Erhitzen verpuffen.

Das Baryumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Säulen.

Diäthylester, $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3NO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$, wird aus nitrophtalsaurem Silber und Aethyljodid gewonnen. — Er bildet lange, rhombische Prismen (aus Alkohol), die bei 45° schmelzen, und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

v-Nitrophtalsäure-Anhydrid, $C_8H_3NO_5 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen der Säure. Schmp. 163—164° (182).

a-Nitrophtalsäure, $C_8H_5NO_6 + H_2O = C_6H_3(NO_2)(COOH)_2 + H_2O$ (COOH:COOH:NO_2 = 1:2:4), entsteht, neben der vorigen Säure, beim Nitriren von Phtalsäure (183); sowie bei 4stündigem Erhitzen von p-Nitrophtalid, $C_8H_5NO_4$, mit verdünnter Salpetersäure auf 140° (184). —

Darstellung: Man erhitzt 50 Grm. Phtalsäure mit 75 Grm. Schwefelsäure und ebensoviel rauchender Salpetersäure 2 Stunden auf dem Wasserbade, worauf man 120 Grm. Wasser zusetzt und 12 Stunden lang in der Kälte stehen lässt. Der Niederschlag wird gewaschen, mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und das rückständige Gemisch, das auch Pikrinsäure enthält, aus Wasser umkrystallisirt, wobei sich die v-Nitrophtalsäure zum grössten Theil ausscheidet; die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand getrocknet, in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas auf dem Wasserbade behandelt, um die v-Säure in den sauren, dis a-Säure in den normalen Ester zu verwandeln, die man dann durch Sodalösung trennt. Der normale Ester wird in alkoholischer Lösung durch concentrirte Kalilauge in das Kaliumsalz überführt, dieses durch Salzsäure zersetzt und die a-Nitrophtalsäure mit Aether extrahirt.

Die a-Nitrophtalsäure bildet kleine Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei 161° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alko-

hol und Aether; unlöslich in Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure zerfällt sie in Kohlendioxyd und m-Amidobenzoësäure (185).

Salze (187). Das Kaliumsalz, $C_8H_3K_2NO_6$, bildet mikroskopische Tafeln oder Nadeln, die in Alkohol fast unlöslich sind.

Baryumsalz, $C_8H_3BaNO_6 + 2H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der kalten Lösungen des Ammoniumsalzes und Baryumchlorid in prismatischen Krystallen ab. Aus heissen Lösungen erhält man es in wasserfreien, mikroskopischen, rhombischen Oktaëdern. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Verdampft man eine heiss bereitete, wässrige Lösung des Salzes, so hinterbleibt ein Salz $11Ba \cdot C_8H_3NO_6 + Ba(C_8H_4NO_6)_2$.

Zinksalz, die Lösung des neutralen Zinksalzes scheidet beim Erhitzen ein basisches Salz ab. Bringt man dieses durch etwas Nitrophtalsäure in Lösung, so krystallisirt beim Verdampfen das Salz, $11ZnC_8H_3NO_6 + Zn(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$, in grossen, gelben Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Monoäthylester, $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5}$, bildet sich nur in kleiner Menge, wenn man die alkoholische Lösung der Säure kurze Zeit mit Chlorwasserstoff behandelt. — Er bildet lange, dünne Nadeln vom Schmp. 127—128°, die in Sodalösung löslich sind.

Das Silbersalz bildet in Wasser lösliche feine, lange Nadeln.

Einen isomeren (?) Ester erhielt MILLER beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von a-Nitrophtalsäureanhydrid.

Diäthylester, $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(COOC_2H_5)_2$, bildet glänzende Tafeln (aus Alkohol), die bei 33—34° schmelzen; sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Zinn und Salzsäure in Amidophtalsäureester über.

a-Nitrophtalsäureanhydrid, $C_8H_3NO_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$, erhält man beim Erhitzen der Säure auf 170° und Sublimation des Rückstandes in einem Luftstrom bei 210° in verzweigten Krystallaggregaten, welche bei 114° schmelzen und leicht in Aether und heissem Wasser löslich sind. Verdunstet man die wässrige Lösung, so hinterbleibt a-Nitrophtalsäure (183).

α-Dinitrophtalsäure, $C_8H_3N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2(COOH:COOH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$, entsteht, wenn man β-Dinitronaphtalin im Einschmelzrohre mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·15 auf 150° erhitzt. Daneben entstehen etwas Nitrophtalsäure, s-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (179). — 2. bildet sich α-Dinitrophtalsäure beim Erhitzen von Tetranitro-α-naphtol mit Salpetersäure vom spec. Gew. auf 1·2 auf 100° (187); — 3. beim Erhitzen von o-p-Dinitro-o-Toluylsäure mit verdünnter Salpetersäure auf 170° (166). — α-Dinitrophtalsäure bildet grosse Prismen (aus Wasser), die bei 226° schmelzen und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol sind. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht (s-)m-Diamidobenzoësäure.

Salze. Baryumsalz, $C_8H_2 \cdot Ba \cdot N_2O_8$, ist ein krystallinischer, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

Calciumsalz, $C_8H_2 \cdot Ca \cdot N_2O_8$, ist in Wasser schwer löslich.

Monoäthylester, $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5}$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure (179). — Sie bildet Nadeln (aus Chloroform), die bei 186—187° (179); bei 196° (166) schmelzen und leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform sind.

β-Dinitrophtalsäure, $C_8H_4N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:3:6)$, entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen von β-Bromtetranitronaphtalin mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 auf 165°. — Sie bildet lange, feine Nadeln (aus Aether-Ligroïn), die bei 200° schmelzen und leicht lös-

lich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Diamidobenzoësäure (187).

Salze. Das Baryumsalz, $C_8H_2 \cdot Ba \cdot N_2O_8$, entsteht beim Vermischen einer heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Baryumacetat als nadelig-krystallinischer Niederschlag. —

Beim Kochen von Nitroanissäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine Dinitrophtalsäure in, in Wasser sehr wenig löslichen, rhombischen Blättchen (aus Wasser), deren Ammoniumsalz leicht lösliche, dünne gelbe Nadeln und deren Baryumsalz, $C_8H_2 \cdot Ba \cdot N_2O_8$, einen in siedendem Wasser fast unlöslichen Niederschlag darstellt.

Chlornitrophtalsäure, $C_8H_4ClNO_6 = C_6H_2Cl(NO_2)(COOH)_2$ (155), entsteht bei der Oxydation von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure; das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt.

Das Kaliumsalz, $C_8H_2 \cdot K_2 \cdot ClNO_6$, bildet grosse Krystalle, die oberhalb 300° explodiren.

Trichlornitrophtalsäure, $C_8H_2Cl_3NO_6 = C_6Cl_3(NO_2)(COOH)_2$, entsteht aus α-Trichlornaphtalin und Salpetersäure (158).

Bromnitrophtalsäure, $C_8H_4BrNO_6 = C_6H_2Br(NO_2)(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:Br:NO_2 = 1:2:3:6)$, entsteht, neben Dibromphtalsäure, bei ½ stündigem Kochen von 25 Grm. (1·4) Dibromnaphtalin mit 230 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 und bleibt beim Umkrystallisiren des rohen Säuregemenges in der wässrigen Mutterlauge, nach dem Auskrystallisiren der Dibromphtalsäure. — Sie bildet ein

Natriumsalz, $C_8H_2Na_2 \cdot BrNO_6$ (bei 120°), das ein gelbes, in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver darstellt (174).

Amidophtalsäuren.

v-Amidophtalsäure, $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:NH_2 = 1:2:3)$, ist nicht bekannt. — Wenn man die v-Nitrosäure in der Kälte mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, so erhält man Nadeln der Verbindung $C_8H_7NO_4 \cdot HCl \cdot SnCl_4 + 2H_2O$; zersetzt man ihre salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entweicht Kohlendioxyd, und es bildet sich m-Amidobenzoësäure (180).

Löst man 1 Thl. v-Nitrophtalsäure in 12 Thle. 20proc. Essigsäure, lässt die Lösung einige Zeit mit 1½ Thln. Zinkstaub stehen, filtrirt die sich ausscheidende Verbindung, wäscht sie, löst in verdünnter Schwefelsäure und versetzt mit Natriumacetat, so scheiden sich bald feine Nadeln $C_8H_9NO_4 \cdot Zn \cdot C_2H_3O_2$, aus, die sich in heissem Wasser lösen. Mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit behandelt, liefern sie α-Oxyphtalsäure (188).

Aethyl-v-Amidophtalat, $C_{12}H_{15}NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Darstellung: Man versetzt die Lösung von 25 Grm. v-Nitrophtalsäureester in 125 Grm. absolutem Alkohol und 250 Grm. rauchender Salzsäure, allmählich unter Kühlung, mit Zinkstaub, giebt dann 150 Grm. Wasser hinzu, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus (180). — Der Ester stellt ein gelbes, nicht destillirbares Oel dar; die stark verdünnte, ätherische Lösung fluorescirt blau.

(a)-Amidophtalsäure, $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:NH_2 = 1:2:4)$, ist ebenfalls nicht bekannt. Sie entsteht jedenfalls bei der Reduction von a-Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure, da dabei kein Kohlendioxyd auftritt; indessen scheidet sich kein krystallisirtes Zinnchloriddoppelsalz aus und, nach dem Zerlegen der Lösung mit Schwefelwasserstoff, entsteht auch hier nur m-Amidobenzoësäure (180).

Aethyl-a-Amidophtalat, $C_{12}H_{15}NO_4 = C_6H_3(NH_2)(COO \cdot C_2H_5)_2$. Darstellung: Man löst je 20 Grm. a-Nitrophtalsäurediäthylester in 100 Grm. absolutem Alkohol, giebt 200 Grm. concentrirte Salzsäure hinzu und unter Abkühlen so lange kleine Mengen Zinkstaub, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind und Wasserstoff entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und fällt mit Natriumacetat (189). — Der Ester bildet monokline Prismen

(aus Alkohol) (190), die bei 95° schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die ätherischen Lösungen zeigen schwachblaue Fluorescenz. Er löst sich in Salzsäure, und wird aus der Lösung durch Alkalien und Natriumcarbonat unverändert gefällt. Salpetrige Säure führt ihn in Oxyphtalsäureester über. — Essigsäureanhydrid erzeugt ein Acetylderivat, das bei 122° schmilzt und aus Wasser und Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Azophtalsäure, $C_6H_3(COOH)_2 \cdot N:NC_6H_3(COOH)_2(1:2:3)$, entsteht durch Reduction einer alkalischen Lösung von v-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam.

Darstellung: Man löst v-Nitrophtalsäure in so viel verdünnter Natronlauge auf, dass die Lösung schwach alkalisch reagirt, setzt dann auf 100 Grm. Säure aus 60 Grm. Natrium und 4 Kilo Quecksilber bereitetes Amalgam allmählich hinzu. Zuerst wird gekühlt, schliesslich bis zum Entweichen von Gasblasen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit scheidet sich das Natriumazophtalat in schönen Krystallen aus.

Die Azophtalsäure bildet feine Krystallnädelchen (aus Wasser), die sich in viel Wasser mit saurer Reaction lösen; beim Erhitzen wird die Säure (346) bei 220° braun, beginnt bei 230° zu schmelzen, ist aber erst bei 256° völlig geschmolzen; dabei tritt gleichzeitig Zersetzung ein. Alkohol und Aether lösen die Säure leichter als Wasser. Bei der Destillation mit Kalk entsteht u. A. Azophenylen. Zinnchlorür sowie Zinn und Salzsäure reduciren leicht zu Benzidintetracarbonsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)C_2O_3 \\ | \\ C_6H_2(NH_2)C_2O_3 \end{matrix}.$$

Salze. Kaliumsalz, $C_{16}H_8N_2O_8K_2 + 6H_2O$, bildet feine, lange Nadeln von gelbbraunem Metallglanz, die an der Luft zerfliesslich sind und bei 110° wasserfrei werden.

Natriumsalz, $C_{16}H_8N_2O_8Na_2 + 10H_2O$, bildet gelbe, monosymmetrische Prismen, leicht löslich in Wasser; geht bei 100° in ein wasserfreies, sehr hygroskopisches Salz über.

Silbersalz, $C_{16}H_8N_2O_8Ag_2$, ist ein gelber, pulveriger, unlöslicher Niederschlag.

Magnesiumsalz, $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Mg + 18H_2O$, bildet grosse, gelbrothe, durchsichtige Krystallmassen. Luftbeständig, leicht löslich in Wasser.

Bariumsalz, $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Ba$, ist ein gelber, pulveriger, unlöslicher Niederschlag.

Sulfophtalsäuren.

I. (a-) (γ-) Sulfophtalsäure, $C_8H_6SO_7 + H_2O = SO_3H \cdot C_6H_3(COOH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefeltrioxyd im Rohr auf 100° (190) — sowie beim Erwärmen von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure mit 3 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 (191).

Darstellung (192). Man leitet bei 190—200° Schwefelsäureanhydrid in die Lösung von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid in $1\frac{1}{2}$ Thln. Pyroschwefelsäure (mit 25 % SO_3) und erhitzt $6\frac{1}{2}$ Stunde lang, erst auf 190—200°, dann auf 210°.

Die Säure bleibt beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung als Syrup zurück, der bei längerem Erwärmen zu einer Krystallmasse erstarrt, welche häufig aus zu Rosetten vereinigten Spiessen besteht. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; sie verlieren bei 140° ihr Krystallwasser, wonach ein manchmal erstarrender, bräunlicher Syrup zurückbleibt: Beim Erhitzen auf 180° entsteht das Anhydrid, $C_6H_3(C_2O_3)HSO_3$, als braune, harte, sehr hygroskopische Masse. — Die Säure wird durch 5 Mol. Phosphorpentachlorid in a-Chlorphtalsäurechlorid übergeführt; durch Schmelzen mit Natron entsteht a-Oxyphtalsäure; beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat Trimellithsäure, $C_9H_6O_6$.

Salze (192). Das Kaliumsalz, $C_8H_5 \cdot K \cdot SO_7 + 2H_2O$, wird durch Eindampfen der freien Säure mit Chlorkalium in langen, glänzenden Nadeln erhalten, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Ammoniumsalz, $C_8H_4(NH_4)_2SO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol),

die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das Salz geht bei 190° in phtalimidsulfonsaures Ammonium über.

Primäres Baryumsalz, $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$, wird erhalten durch Versetzen der freien Säure mit Baryumchlorid, sowie durch Auflösen des secundären oder tertiären Salzes in Salzsäure. Es bildet lange, glänzende Nadeln. Das Salz löst sich bei 15° in 21 Thln., bei 100° in 2 Thln. Wasser, wird bei 150° wasserfrei und geht bei 250° über in $(C_8H_6SO_3)_2Ba$.

Sekundäres Baryumsalz, $Ba\cdot C_8H_4SO_7 + 2H_2O$, wird durch Lösen des tertiären Salzes in 1 Mol. Salzsäure bereitet; es bildet (aus Wasser) grosse Nadeln, die ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Das tertiäre Baryumsalz, $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 2H_2O$, krystallisirt schwer.

a-Sulfophtalsäuremonochlorid, $C_8H_5SO_6Cl = (COOH)_2\cdot C_6H_3\cdot SO_2\cdot Cl$, entsteht aus der krystallwasserhaltigen Sulfophtalsäure und 3 Mol. Phosphorpentachlorid. — Es bildet mikroskopische Prismen (aus Aether), die unter Zersetzung bei 167—170° schmelzen, unlöslich sind in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in Chloroform. Kaltes Wasser zersetzt es langsam, heisses rasch. Es ist nicht unzersetzt destillirbar.

a-Sulfophtalsäuretrichlorid, $C_8H_3SCl_3O_4 = SO_2Cl\cdot C_6H_3{<}{\begin{smallmatrix}CCl_2\\CO\end{smallmatrix}}{>}O$, entsteht durch Einwirkung von 4 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. der krystallisirten Sulfosäure bei 150° im Rohre. — Es ist flüssig, nicht destillirbar und wird von kaltem Wasser allmählich in das Monochlorid übergeführt. Phosphorpentachlorid erzeugt bei 200° glatt Sulfurylchlorid und a-Chlorphtalylchlorid (191).

a-Sulfaminphtalsäure, $C_8H_7NSO_6 = NH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Monochlorid. — Es bildet kleine durchsichtige Prismen (aus Wasser), die zwischen 192—202° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind, sich dagegen in Chloroform und Benzol nicht lösen (192).

Phtalimidsulfonsäure, $C_8H_5NSO_5 = NH{<}{\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}}{>}C_6H_3\cdot SO_3H$. Das Ammoniumsalz, $C_8H_4(NH_4)NSO_5$ (bei 100°), bildet sich (s. oben) beim Erhitzen von a-sulfophtalsäurem Ammonium auf 190°; es stellt kleine, monokline (151) Prismen (aus verdünntem Alkohol) dar, die leicht in Wasser, schwer in 95 proc. Alkohol löslich sind. Sie schmilzt unter Bildung von Phtalimid bei etwa 300° (192).

II. β-(m-)Sulfophtalsäure, $C_8H_6SO_7 = SO_3H\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation von β-Naphtalinsulfamid, $C_{10}H_7SO_2\cdot NH_2$, mit Kaliumpermanganat. — Das Kaliumsalz, $C_8H_4\cdot K_2\cdot SO_7 + 2H_2O$, bildet kleine Prismen, die sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind (193).

β-Sulfaminphtalsäure, $C_8H_7NSO_6 = NH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von 12 Grm. β-Naphtalinsulfamid, gelöst in 8 Grm. Kali und 1 Liter Wasser (193).

Das Kaliumsalz, $C_8H\cdot K\cdot NSO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

III. v-(α-)Sulfophtalsäure, $C_8H_6SO_7 = HSO_3\cdot C_6H_3(COOH)_2$ (193), entsteht durch Oxydation von α-Naphtalinsulfamid mittelst Kaliumpermanganat; sowie, in kleiner Menge, neben der a-Säure aus Phtalsäureanhydrid und Pyroschwefelsäure (192).

Darstellung: 10 Grm. α-Naphtalinsulfamid werden mit einer Lösung von 48 Grm. $KMnO_4$ in 1 Liter Wasser digerirt; die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ eingedunstet, mit Salzsäure angesäuert und von der beigemengten Phtalsäure durch Aether befreit.

Die ν-Sulfophtalsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und kann der wässrigen Lösung durch Aether nicht entzogen werden.

Salze. Baryumsalz, $(C_8H_3SO_7)_2Ba_3 + 8H_2O$, bildet Nadeln, die bei 150° $7H_2O$ verlieren und in siedendem Wasser schwer löslich sind.

Bleisalz, $C_8H_4 \cdot Pb \cdot SO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich beim Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit Bleicarbonat in Flocken ab, die allmählich zu kleinen Prismen werden. Ist beim Kochen mit Wasser beständig.

$C_8H_3 \cdot K \cdot Ag_2 \cdot SO_7 + 2H_2O$ (194), wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten; ist unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in heisser Salpetersäure; wird bei 100° wasserfrei.

ν-Sulfaminphtalsäure, $C_8H_7NSO_6 + H_2O = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$, entsteht durch Oxydation von α-Naphtalinsulfamid (193, 194).

Darstellung: 40 Grm. α-Naphtalinsulfamid und 32 Grm. Kali werden in Wasser gelöst; dazu fügt man eine Lösung von 180 Grm. Kaliumpermanganat in Wasser und verdünnt das Ganze auf 4 Liter. Die Reaction wird in der Wärme beendet; darauf wird filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert und eingedampft Das auskrystallisirte Monokaliumsalz wird mit starkem Alkohol ausgekocht und aus Wasser umkrystallisirt. Durch Fällen mit Silbernitratlösung wird es in das Silbersalz übergeführt und dieses durch Salzsäure zerlegt.

Die ν-Sulfaminphtalsäure krystallisirt in dicken Nadeln (aus Wasser); verliert bei 120° 1 Mol. Wasser und geht bei 155° in das Anhydrid, $C_8H_5NSO_5$, über. Sie schmilzt gegen 155—160°, ist mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Durch Schmelzen mit Kali wird sie in ν-Oxyphtalsäure übergeführt; durch concentrirte Salzsäure bei 150° in Ammoniak und ν-Sulfophtalsäure gespalten.

Salze. Saures Kaliumsalz, $C_8H_6 \cdot K \cdot NSO_6$, bildet lange, spiessige Nadeln, die sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Alkohol löslich sind und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren.

Normales Kaliumsalz, $C_8H_3 \cdot K_2 \cdot NSO_5$ (bei 170°), ist amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 300° ohne Zersetzung.

Saures Silbersalz, $C_8H_6 \cdot Ag \cdot NSO_6$, bildet durchsichtige Nadeln; es ist sehr schwer löslich in Wasser, löst sich in heisser verdünnter Salpetersäure und krystallisirt daraus unverändert; es verliert unter 135° 1 Mol. H_2O.

Normales Silbersalz, $C_8H_5 \cdot Ag_2 \cdot NSO_6$, wird durch Fällen des normalen Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung als halbkrystallinische Masse gewonnen; es ist in kochendem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in kochender, concentrirter Salpeterlösung; es verliert ebenfalls unter 135° 1 Mol. H_2O.

Baryumsalz, $C_8H_5 \cdot Ba \cdot NSO_6$ (bei 135°), wird durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat gewonnen; es ist in Wasser fast unlöslich.

Bleisalz, $C_8H_5 \cdot Pb \cdot NSO_6$, bildet kleine, in kochendem Wasser fast unlösliche Prismen, die unter 145° 1 Mol. H_2O verlieren.

Methylester, $C_9H_7NSO_5 = COOH \cdot C_6H_3 {<}^{SO_2}_{CO}{>} N \cdot CH_3$, entsteht aus dem entwässerten sauren Silbersalz, $C_8H_3 \cdot Ag \cdot N \cdot SO_5$, und Methyljodid. Es bildet lange, schmale Tafeln vom Schmp. 190·7—191° (corr.), die in Alkohol leicht löslich sind. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, liefert er ein Chlorid, das mit Wasser den Monomethylester regenerirt, mit Methylalkohol den Dimethylester erzeugt (194).

Dimethylester, $C_{10}H_9NSO_5 = CH_3O \cdot CO \cdot C_6H_3 {<}^{SO_2}_{CO}{>} N \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das bei 135° entwässerte Blei- oder normale Silbersalz; sowie aus Monomethylester (s. o.). — Er bildet feine Nadeln vom Schmp. 180° (corr.), die unzersetzt sublimiren und schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol sind.

Trimethylester, $C_{11}H_{13}NSO_6 = CH_3O \cdot CO \cdot C_6H_3 {<}^{SO_2}_{C(OCH_3)_2}{>} NH$, entsteht durch

Behandeln von Sulfaminphtalsäurechlorid (s. unten) mit überschüssigem Methylalkohol (194). — Er bildet lange Nadeln (aus Wasser), die bei 143·5—144·5 (corr.) schmelzen, mässig in kaltem Alkohol und leicht in heissem Wasser löslich sind.

Chlorid, $C_8H_3NPSO_4Cl_5 = COCl \cdot C_6H_3 \langle {SO_2 \atop CCl_2} \rangle N \cdot POCl_2$, entsteht beim Behandeln des entwässerten Monokaliumsalzes mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid. — Es bildet kleine, durchsichtige Prismen, die zwischen 120—126° schmelzen (194).

Phtalylessigsäure, $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \langle {C=CH \cdot CO_2H \atop CO} \rangle O$ (?), entsteht 1. beim Erwärmen von Phtalylacetessigester mit Vitriolöl (203); 2. durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (204); 3. bei ½stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. o-Benzoylessigcarbonsäure in 15 Thln. Vitriolöl (205).

Darstellung. 1 Thl. Phtalsäureanhydrid wird 24 Stunden lang mit 3 Thln. Acetanhydrid und 0·2 Thln. Natriumacetat gekocht; darauf wird ⅔ des angewandten Acetanhydrids abdestillirt und der Rückstand sofort mit 4—6 Mol. Eisessig versetzt. Vor dem völligen Erkalten wird filtrirt und der Niederschlag aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt (206).

Die Phtalylessigsäure bildet breite Nadeln (aus Nitrobenzol), gekrümmte Krystalle (aus Alkohol); sie schmilzt unter Zersetzung bei 243—46° (204); oberhalb 260° und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 276° (207). Sie ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, löst sich sehr wenig in siedendem Alkohol, leicht in heisser Essigsäure, sowie unzersetzt in nicht zu viel kalter Natronlauge; durch überschüssiges Alkali wird sie dagegen in Benzoylessig-o-carbonsäure, $C_{10}H_8O_5$, übergeführt. Durch trockne Destillation im Vacuum wird sie in Kohlendioxyd und Acetylbenzoësäureanhydrid gespalten; eine ähnliche Zersetzung in Kohlendioxyd und o-Acetylbenzoësäure erleidet sie beim Erhitzen im Rohre mit Wasser auf 200°.

Trocknes Brom wirkt substituirend (s. u.), feuchtes Brom (und ebenso Chlor) erzeugt Tribrom-(Chlor-)acetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht Tribenzoylenbenzol, $C_6(C_6H_4 \cdot CO)_3$; mit Natriumamalgam zunächst das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Säure $C_{10}H_{10}O_5$.

Ammoniak und die primären Amine reagiren mit Phtalylessigsäure (s. u.), während secundäre und tertiäre Amine darauf nicht einwirken (208).

Durch Lösen von Phtalylessigsäure in der unzureichenden Menge Ammoniak und Fällen mit Silbernitratlösung entsteht das Silbersalz, $C_{10}H_5 \cdot Ag \cdot O_4$, als schleimiger, bald pulverig werdender Niederschlag.

Phtalimidylessigsäure, $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4 \langle {C:CH \cdot CO_2H \atop CO} \rangle NH$, wird aus der ammoniakalischen Lösung der Phtalylessigsäure durch Salzsäure als Gallerte gefällt. — Sie bildet glänzende Nadeln (aus Wasser), die gegen 260° unter Zersetzung schmelzen und schwer in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol sind (206).

Salze (207). Silbersalz, $C_{10}H_6 \cdot Ag \cdot NO_3$, ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das Baryumsalz, $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 4H_2O$, bildet kleine Prismen, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Calciumsalz, $Ca(C_{10}H_6NO_3)_2 + H_2O$, stellt ein in Wasser fast unlösliches Krystallpulver dar.

Methylamidobenzoylessig-o-Carbonsäure, $C_{11}H_{11}NO_4 = NH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bildet sich beim Auflösen von Phtalylessigsäure in

eiskalter 33 proc. Methylaminlösung und Fällen der Lösung bei 0° durch Salzsäure. Sie stellt ein in Alkalien lösliches Krystallpulver dar, das bei 145° unter Zersetzung schmilzt und durch concentrirte Schwefelsäure in die

Phtalmethimidylessigsäure, $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CH\cdot COOH\\ CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot CH_3$, übergeführt wird. Dieselbe bildet seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 212°. Sie löst sich in Alkalien; beim Erhitzen für sich, sowie beim Kochen mit Eisessig zerfällt sie glatt in Kohlendioxyd, Wasser und Methylenphtalmethimidin.

Das Silbersalz, $C_{11}H_8\cdot Ag\cdot NO_3$, stellt einen gelatinösen Niederschlag dar, der beim Reiben sich in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Methylenphtalmethimidin, $C_{10}H_9NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C:CH_2\end{matrix}\right\rangle NCH_3$, entsteht beim Erhitzen von Methylamidobenzoylessig-o-Carbonsäure über den Schmelzpunkt als leicht schmelzbare Krystallmasse, die mit Wasserdämpfen flüchtig, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in heissem Wasser ist. Mit Bromwasser entsteht die Verbindung $C_{10}H_{10}BrNO_2$, die aus heissem Wasser in Täfelchen oder kleinen Säulen krystallisirt (209).

Phtaläthimidylessigsaures Methylenphtaläthimidin, $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO\cdot C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$, entsteht beim Auflösen von Phtalylessigsäure in einer wässrigen Lösung von Aethylamin und Fällen der Lösung, unter Abkühlen mit Salzsäure (208). — Es bildet Nadeln (aus Aether), die unter Aufschäumen bei 129° schmelzen, darüber hinaus erhitzt in Kohlendioxyd und Methylenphtaläthimidin zerfallen; auch beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroïn; mit Brom verbindet es sich. Bei 24 stündigem Stehen mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure spaltet es

Phtaläthimidylessigsäure, $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CH\cdot CO_2H\\ \overline{}\\ CO\cdot N\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$, ab. Sie bildet gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 180° und ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn.

Ihr Silbersalz, $C_{12}H_{10}\cdot Ag\cdot NO_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylenphtaläthimidin, $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CH_2\\ \overline{}\\ CO\cdot N\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$ (s. o.), ist flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig und schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Verbindung

$$C_{25}H_{28}N_2O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CH_2\\ \overline{}\\ CO\cdot N\cdot C_3H_7\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CH\cdot CO_2H\\ \overline{}\\ CO\cdot N\cdot C_3H_7\end{matrix}\right. + H_2O$$

entsteht bei 24 stündigem Stehen von Phtalylessigsäure mit Propylamin. Sie bildet grosse Prismen, die unter Aufschäumen bei 103° schmelzen und von heissem Wasser zersetzt werden (208).

Acetophenon-o-Carbonanilid, $C_{15}H_{13}NO_2 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH(C_6H_5)$ (?), entsteht beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit Anilin auf dem Wasserbade. — Es bildet Würfel (aus Benzol) vom Schmp. 189—192°; oberhalb 200° zerfällt es in Wasser und Methylenphtalphenimidin. Es ist unlöslich in Wasser und Ammoniak; löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloro-

form, schwerer in Benzol und Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Kälte die Verbindung $C_{15}H_{11}NO$ (Krystalle vom Schmp. 265°) (208).

Methylenphtalphenimidin, $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C:CH_2}{\diagdown CO\cdot NC_6H_5}$ (s. o.), bildet gelbliche Säulen vom Schmp. 100°.

Phtalylbromessigsäure, $C_{10}H_5BrO_4 = C_6H_4\cdot C_2O_2\cdot CBr\cdot COOH$, wird dargestellt durch Erhitzen von 2 Thln. Phtalylessigsäure mit 1·75 Thln. trocknem Brom und 10 Thln. Chloroform im Rohr auf 100°. — Sie bildet lange, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 232—235° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° oder beim Behandeln mit Alkalien tritt Zersetzung nnter Bromwasserstoffabgabe ein (210).

Phtalylamidoessigsäure, Phtalylglycocoll, Phtalylglycin (319, 321),

$$C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}NCH_2CO_2H,$$

entsteht beim Zusammenschmelzen von 2 Gewichtstheilen Phtalsäureanhydrid mit einem Gewichtstheil Glycocoll nach der Gleichung:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}O + NH_2\cdot CH_2CO_2H = H_2O + C_6H_4\cdot C_2O_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Lange, diamantglänzende Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmp. 191 bis 192°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, in Chloroform, Ligroïn und Petroleumäther. Destillirt zum grössten Theil unzersetzt. Längeres Kochen mit Mineralsäuren bewirkt Spaltung unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser in Phtalsäure und Glycocoll. Verdünnte Alkalilauge bewirkt unter Aufnahme eines Mol. Wasser Uebergang in Glycocollphtaloylsäure (s. u.).

Bei der trocknen Destillation von phtalylamidoessigsaurem Kupfer entweicht Phtalimid.

Salze. Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_4Na + H_2O$, bildet prismatische Krystalle; silberglänzende, dünne, rhombische Täfelchen (wasserfrei).

Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NO_4(NH_4)$, bildet glänzende Blättchen, die bei 205—206° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung verliert beim Abdampfen oder Verdunsten Ammoniak.

Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_4)_2Cu + 3H_2O$, bildet himmelblaue Prismen oder rhombische Tafeln; aus siedenden Lösungen hergestellt krystallisirt es wasserfrei in länglichen, sechsseitigen Tafeln.

Silbersalz, $C_{10}H_6NO_4Ag$, bildet lange, glänzende, viereckige Täfelchen.

Aethylester, $C_{10}H_6NO_4(C_2H_5)$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl, bildet Nadeln, die bei 104—105° (319); 112—113° (318) schmelzen und über 300° unzersetzt destilliren. Entsteht auch beim Erhitzen molekularer Mengen von Phtalimidkalium und monochloressigsaurem Aethyl auf 150° (318).

Glycocollphtaloylsäure, $C_{10}H_9NO_5$, entsteht in Form ihrer Salze aus der Phtalylamidoessigsäure beim Behandeln mit Alkalilauge nach der Gleichung:

$$C_6H_4C_2O_2NCH_2CO_2H + 2NaOH = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CONH\cdot CH_2\cdot CO_2Na}{\diagdown CO_2Na} + H_2O \text{ (319).}$$

Die freie Säure ist nicht bekannt.

Salze. Natriumsalz, $C_{10}H_7NO_5Na_2$, ist amorph. Kaliumsalz bildet zerfliessliche Nadeln.

Silbersalz, $C_{10}H_7NO_5Ag_2$, bildet rhombische Tafeln oder Oktaëder (aus Wasser). Auch das Baryum- und das Kupfersalz krystallisiren.

Phtalyldiphenylessigsäure, $C_{16}H_{12}O_5 = CO_2H\cdot C_6H_4\cdot C(OH):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Das Nitril derselben (= Cyanbenzylidenptlalid),

$$C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C = C(C_6H_5)\cdot CN}{\diagdown CO}\!\!>O\quad,$$

entsteht bei zweistündigem Kochen von 9 Thln. Benzylcyanid mit 13 Thln. Phtalanhydrid und 2½ Thln. Natriumacetat. — Es bildet feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 164—165°, ist schwer löslich in Alkohol, löst sich in Natronlauge erst beim Kochen und wird durch alkoholisches Ammoniak bei 100° in Phtalaminsäure übergeführt (211).

Phtalylacetessigsäure, $C_{12}H_8O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C=C(COCH_3)\cdot CO_2H \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right.$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Der Aethylester, $C_{14}H_{12}O_5 = C_{12}H_7O_5 \cdot C_2H_5$, entsteht beim Uebergiessen von, in Aether suspendirtem Natriumacetessigester mit Phtalylchlorid in der Kälte. Er bildet Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 124°, ist in Aether kaum löslich; bei ½stündigem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 65° zerfällt er in Alkohol, Phtalylessigsäure und Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, mit Alkalien, auch mit Wasser wird Phtalsäure abgeschieden. Kaltes alkoholisches Kali erzeugt ein gut krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Additionsprodukt $C_{16}H_{18}O_7K_2$. — Ammoniak erzeugt in der Kälte Phtalyldiamid, bei Siedehitze Phtalimid. Durch Zinkstaub und Essigsäure tritt Reduktion zu Benzylacetessigester-o-Carbonsäure ein (212, 203). —

Phtalylpropionsäure, $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht bei ¾stündigem Kochen von 1 Thl. Phtalanhydrid mit 2 Thln. Propionsäureanhydrid und 0·2 Thln. Natriumpropionat. — Sie bildet feine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 245—48°. Kalte Natronlauge führt sie in Benzoylpropioncarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_5$, über; während überschüssiges Alkali in der Hitze sie in Kohlendioxyd und Propiophenoncarbonsäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, spaltet. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt bei 100° die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ (glänzende Nadeln vom Schmp. 235—237°).

Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren bei 200° zu o-Propylbenzoësäure; während durch Natriumamalgam das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ der Säure $C_{11}H_{12}O_5$ entsteht.

Das Silbersalz, $C_{11}H_7 \cdot Ag \cdot O_4$, ist ein feinpulveriger Niederschlag.

Das Amid, $C_{11}H_9NO_3 = C_{11}H_7(NH_2)O_3$, das durch Fällen der Lösung der Phtalylpropionsäure in überschüssigem Ammoniak durch Salzsäure gewonnen wird, bildet Blättchen vom Schmp. 193—195° (213).

β-Phtalimidylpropionsäure, $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \quad >NH \\ CO \end{array}\right.$, entsteht beim Erwärmen von β-Benzoxylpropion-o-Carbonsäureanhydrid, $C_{11}H_8O_4$, mit verdünntem Ammoniak. — Sie bildet haarfeine Nadeln (aus verdünntem Ammoniak), die bei 225° schmelzen, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen ihrer Lösungen (214).

Phtalimidylpropiolakton, $C_{11}H_9NO_3 = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \overline{\quad\quad} \\ CO \cdot NH \cdot O - CO \end{array}$, entsteht beim Verdampfen von β-Benzoxylpropion-o-Carbonsäureanhydrid mit starkem alkoholischem Ammoniak. — Es bildet kleine, rautenförmige Tafeln (aus Wasser), schmilzt gegen 205° unter Rothfärbung und Zersetzung; löst sich leicht in Alkalien, nicht in kalter Sodalösung. Erwärmt man die Lösung in Ammoniak mit Salzsäure, so entsteht β-Phtalimidylpropionsäure; beim Abdampfen mit Salzsäure wird das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ regenerirt (214).

Phtalylamidocapronsäure, Phtalylleucin (319),

$$C_{14}H_{15}NO_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH(CO_2H)(CH_2)_3CH_3,$$

entsteht beim Eintragen von Leucin in geschmolzenes Phtalsäureanhydrid. — Glänzende Nadeln. Schmp. 115—116°. Unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt die Säure unter siedendem Wasser zu einem dicken Oele, das beim Erkalten langsam krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung Wasser die Säure als krystallinisch werdendes Oel fällt. Leicht löslich in Aether, aus welcher Lösung Ligroïn die Säure fällt; unlöslich in Chloroform, Ligroïn, Petroläther.

Die aus rechtsdrehendem Leucin hergestellte a-Phtalylamidocapronsäure ist linksdrehend und zwar ist bei 22° für eine 5proc. absolut alkoholische Lösung $[\alpha]_D = -21{\cdot}87°$.

Unterwirft man die active Säure der trocknen Destillation, so destillirt inactive i-Phtalylamidocapronsäure über. Dieselbe bildet dicke, prismatische Krystalle (aus Aether) vom Schmp. 142°. Unlöslich in Ligroïn, Chloroform, Petroläther und kaltem Wasser; schmilzt unter heissem Wasser zu einem dicken, schnell wieder erstarrenden Oele; ist in kaltem Alkohol und Aether viel schwerer löslich als die a-Säure.

Concentrirte Salzsäure zerlegt bei 150° die Säuren in Phtalsäure und Leucin. Heisse Natronlauge erzeugt Leucinphtaloylsäure (s. u.); während bei längerem Kochen mit Alkalien Spaltung in die Componenten erfolgt.

Salze der a-Phtalylamidocapronsäure. Natronsalz ist ein Syrup. — Ammonsalz, $C_{14}H_{14}NO_4\cdot NH_4$, bildet bei 160—165° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt beim Verdampfen das Ammoniak ab.

Platindiammoniumsalz, $Pt\begin{matrix}NH_3\cdot NH_3(C_{14}H_{14}NO_4)\\NH_3\cdot NH_3(C_{14}H_{14}NO_4)\end{matrix} + 3H_2O$, wird durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge kohlensaurem Platodiammonium in ammoniakalischem Wasser dargestellt. Es bildet spiessförmige Blättchen. Unlöslich in Alkohol.

Kupfersalz, $Cu(C_{14}H_{14}NO_4)_2$, wird durch Fällen einer wässrigen Lösung von phtalylamidocapronsaurem Natron mit Kupfersulfatlösung erhalten. Es ist ein grünes, amorphes Pulver, das sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether löslich ist. Es schmilzt bei 135—140°. Bei der trocknen Destillation bildet es Butylphtalimid (s. d.)

In gleicher Weise wie das Kupfersalz werden auch die phalylamidocapronsauren Salze der Erdmetalle, der Schwer- und Edelmetalle dargestellt; dieselben sind amorph und in Wasser sehr schwer oder unlöslich.

i-phtalylamidocapronsaures Platodiammonium,

$$Pt\begin{matrix}NH_3\cdot NH_3(C_{14}H_{14}NO_4)\\NH_3\cdot NH_3(C_{14}H_{14}NO_4)\end{matrix} + 3\tfrac{1}{2}H_2O,$$

bildet spiessförmige Blättchen; ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das entsprechende a-Salz.

Löst man eine der Phtalamidocapronsäuren in kochender Alkali- oder -Erdalkalilauge in solcher Menge, dass, wenn die Flüssigkeit klar, ihre alkalische Reaction eben verschwunden ist, so entstehen unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser die entsprechenden Leucinphtaloylsäuren.

a-Leucinphtaloylsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH<\begin{matrix}(CH_2)_3\cdot CH_3\\COOH\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$, wird gewonnen, indem man eins ihrer Salze mit verdünnter Mineralsäure möglichst genau zerlegt, und die Reactionsmasse sofort mit Aether ausschüttelt. Schmp. 130 bis 132° unter Wasserabgabe und Uebergang in ihre Capronsäure. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Ligroïn; in siedendem Wasser löst sie sich unter Zerfall in Phtalsäure und Leucin.

Salze. Natronsalz, $C_{14}H_{15}NO_5Na_2$, ist amorph.

Kalisalz, $C_{14}H_{15}NO_5K_2$, bildet feine, concentrisch gruppirte, in Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen.

Barytsalz, $C_{14}H_{15}NO_5Ba$, amorph.

Platindiammoniumsalz, $Pt\frac{NH_3NH_3}{NH_3NH_3}C_{14}H_{15}NO_5$, bildet rhombische Täfelchen. Leicht löslich in Wasser.

Kupfersalz ist grün amorph.

i-Leucinphtaloylsäure, zeigt in Darstellung und Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit der a-Säure; nur schmilzt sie bei 152—153°, wobei sie unter Wasserverlust in Phtalylamidocapronsäure übergeht.

Salze. Kaliumsalz wird aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol in grossen verfilzten Nadeln gefällt. (Unterschied vom a-Salz).

Silbersalz, $C_{14}H_{15}NO_5Ag_2$, ist ein amorphes, unlösliches Pulver.

Phtalylmalonsäure, $C_{11}H_6O_6 = \overline{CO\cdot C_6H_4\cdot C}:C(CO_2H)_2$ (CO und C durch O verbunden), ist in freiem Zustande nicht bekannt. Der

Diäthylester derselben, $C_{15}H_{14}O_6 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$, entsteht neben etwas Phtaloxydimalonsäureester, $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$, aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (41); sowie beim Uebergiessen des in Aether vertheilten Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Brom,

$$Na_2\cdot C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + 2Br_2 = 2NaBr + C_{15}H_{14}O_6 + CBr_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2.$$

Darstellung. In die Lösung von 3 Mol. Malonsäureester in der 5—6fachen Menge absoluten Aethers trägt man 2 At. Natrium, als feinen Draht, ein, lässt 10 Stunden stehen und giesst dann in 2—3 Portionen 1 Mol. Phtalylchorid ein. Man löst dann das gefällte Chlornatrium in Wasser, destillirt die abgehobene, ätherische Schicht und stellt den Rückstand in die Kälte. Alle 2 Tage saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben bestehen anfangs aus Phtalylmalonsäureester. Im abgesaugten Oele befinden sich Malonsäureester und Phtalyldimalonsäureester. Den Phtalylmalonsäureester krystallisirt man wiederholt aus Aether um.

Der Ester bildet kurze, diamantglänzende, trikline Prismen vom Schmp. 74·5°. Schmilzt man den reinen Ester auf dem Uhrglase, so erstarrt er zu einzelnen Aggregaten von der Gestalt der Seesterne oder Aktinien. Der Ester löst sich bei 9° in 14 Thln., bei 35° in 1·7 Thln. Aether; etwas leichter ist er in kaltem absolutem Alkohol löslich. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser zerfällt er in Phtalsäure und Malonsäurediäthylester, durch heisse, wässrige Kalilauge in Alkohol, Malonsäure und Phtalsäure; 10proc. Kalilauge liefert bei 0—1° das Salz, $\overline{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OH)\cdot CK(CO_2C_2H_5)_2$ (CO und C durch O verbunden), aus welchem Säuren den obigen Ester $\overline{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OH)\cdot CH(COO\cdot C_2H_5)_2$ (CO und C durch O verbunden) fällen, der jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Phtalsäureanhydrid und Malonsäureester zerfällt.

Alkoholisches Ammoniak spaltet den Phtalylmalonsäureester in Malonamid und Phtalamid; Zinkstaub und Essigsäure reduciren zu Benzylmalonorthocarbonsäureester, $C_{11}H_8O_6(C_2H_5)_2$.

Mit Natriumäthylat entsteht die Verbindung $C_2H_5O\cdot C_8H_4O_2\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$.

Phtalyloxymalonsäure, $C_{11}H_8O_7 = \overline{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OH)\cdot CH(COOH)_2$ (CO und C durch O verbunden), ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Aethyläthersäurediäthylester, $C_{17}H_{20}O_7 = \overline{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OC_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (CO und C durch O verbunden). Vermischt man die Lösung von 1 Mol. Phtalylmalonsäureester mit der Lösung von 1 At. Natrium in 12 Thln. absolutem Alkohol, so

scheidet sich allmählich das Salz $C_8H_4O_2(OC_2H_5)CNa(CO_2C_2H_5)_2$ aus, das man durch Säuren zerlegt (41). — Der Ester stellt ein dickflüssiges Liquidum dar, das in Natronlauge sich löst und beim Kochen damit in Alkohol, Phtalsäure und Malonsäure zerfällt.

Salze. Das Natriumsalz, $C_{17}H_{19}\cdot Na\cdot O_7$, bildet glasglänzende Prismen; es wird aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Natron als bald erstarrendes Oel gefällt. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol.

Kupfersalz, $(C_{17}H_{19}O_7)_2Cu + 2H_2O$, ist ein grüner Niederschlag, der aus heissem Alkohol in grünen Prismen krystallisirt. Es schmilzt unterhalb 90°; erhitzt man es auf 100°, so hinterbleibt Kupferbenzoat.

Phtalyloxyäthylmalonsäure,

$$C_{13}H_{12}O_7 = \overset{\overbrace{\quad\quad\quad O \quad\quad\quad}}{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OH)\cdot C(C_2H_5)(COOH)_2,$$

entsteht durch Zerlegen des Aethyläthersäurediäthylesters, $C_{19}H_{24}O_7$ (s. unten), mit 5 Mol. 10proc. Kalilauge in der Kälte. — Die freie Säure ist äusserst unbeständig und zerfällt im Augenblicke des Freiwerdens in Phtalsäure und Aethylmalonsäure (41).

Salze. Das Kaliumsalz, $C_{13}H_9\cdot K_3\cdot O_7$, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in äusserst zerfliesslichen Blättchen gefällt.

Das Silbersalz, $C_{13}H_9\cdot Ag_3\cdot O_7$, ist ein amorpher Niederschlag.

Aethyläthersäurediäthylester,

$$C_{19}H_{24}O_7 = \overset{\overbrace{\quad\quad\quad O \quad\quad\quad}}{CO\cdot C_6H_4\cdot C}(OC_2H_5)\cdot C(C_2H_5)\cdot(CO_2C_2H_5)_2,$$

entsteht aus dem trockenen Natriumsalz des Phtalyloxymalonäthyläthersäurediäthylesters und Jodäthyl bei 100°. — Der Ester ist flüssig.

Phtalyldimalonsäure, $C_{14}H_{10}O_{10} = \overset{\overbrace{\quad\quad O \quad\quad}}{COC_6H_4\cdot C}[CH(COOH)_2]_2$, ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Der Teträthylester, $C_{22}H_{26}O_{10} = C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$, entsteht aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid oder Phtalanhydrid (s. o.); das Natriumsalz scheidet sich aus bei halbstündigem Kochen von Natriummalonsäureester mit Phtalylmalonsäureester in Aether (40).

Der Ester bildet glasglänzende Prismen (aus Alkohol), die bei 48·5° schmelzen, sich in Wasser kaum, sehr leicht in Aether und Alkohol, noch leichter in warmem Weingeist lösen. Er wird durch Spuren von Alkalien intensiv gelb gefärbt; durch Erwärmen mit überschüssiger, wässriger Kalilauge wird er in Alkohol, Kohlendioxyd und die Säure $C_{12}H_{12}O_7$ gespalten.

Mit Jodäthyl entsteht bei 100° ein Diäthylderivat, $C_{26}H_{34}O_{10} = (C_2H_5)_2 C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$, das von alkoholischem Kali in Phtalsäure und Aethylmalonsäure zerlegt wird; während durch Kochen mit Wasser Aethylmalonsäureester entsteht.

Das entwässerte Natriumsalz wird von Acetanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalanhydrid unter Bildung von Phtaloxyldimalonsäureester, $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$, leicht zerlegt. Essigsäure dagegen bewirkt Spaltung in Malonsäureester, Phtalylmalonsäureester und wenig Phtalyldimalonsäureester.

Eine ätherische Jodlösung ist ohne Einfluss auf das Natriumsalz; Brom zerlegt das in Aether suspendirte Salz unter Bildung von Phtalylmalonsäureester und Dibrommalonsäureester.

Salze. Saures Kaliumsalz, $C_{22}H_{25}\cdot K\cdot O_{10}$, scheidet sich in orangegelben Nädelchen aus, wenn die Lösung von 3·5 Grm. Phtaloxyldimalonsäureester in 50 Cbcm. warmem, absolutem Alhohol mit der Lösung von 0·91 Grm. Kali in 10 Cbcm. absolutem Alkohol vermischt werden.

Kaliumsalz, $C_{22}H_{24}\cdot K_2\cdot O_{10} + 2H_2O$, (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) scheidet sich in hellorangefarbenen Nädelchen aus, wenn die Lösung von 4·5 Grm. Phtalyldimalonsäureester in absolutem Alkohol mit 1·12 Grm. Kali in absolutem Alkohol und dann mit dem doppelten Volumen Aether vermischt wird. Säuren scheiden aus dem Salze wieder Phtalyldimalonsäureester ab.

Natriumsalz, $C_{22}H_{24}\cdot Na_2\cdot O_{10} + 2H_2O$, (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) ist citronengelb, leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet schon bei 80° Malonsäureester aus, indem gleichzeitig phtalsaures Natrium und etwas Phtalyldimalonsäureester entstehen. — Diese Reactionen deuten darauf hin, dass das Natriumsalz ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen ist.

$$\text{I.}\quad \overbrace{CO\cdot C_6H_4\cdot C}^{O}[CNa(COO\cdot C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = 2NaOH + \overbrace{CO\cdot C_6H_4\cdot C}^{O}[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4[CO\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2.$$

Der Phtalyldimalonsäureester bildet u. a. beim Kochen mit wässriger Kalilauge die Säure $C_{12}H_{12}O_7$; dieselbe stellt einen Syrup dar, der beim Stehen über Schwefelsäure allmählich 1 Mol. Wasser verliert und in das Anhydrid, die

Phtalyldiessigsäure, $C_{12}H_{10}O_6 = \overbrace{CO\cdot C_6H_4\cdot C}^{O}(CO_2H\cdot CH_2)_2$, übergeht. Dieselbe bildet kurze, glasglänzende Prismen vom Schmp. 158°. Beim Erhitzen mit Alkalien geht sie wieder in die Säure $C_{12}H_{12}O_7$ über (40).

Salze. Das Silbersalz, $C_{12}H_8\cdot Ag_2\cdot O_6$, ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Baryumsalz, $C_{12}H_8\cdot BaO_6 + 2H_2O$, bildet sehr kleine Prismen.

Phtalyloxyldimalonsäure, $C_{14}H_8O_9 = \begin{matrix} CO\cdot C(COOH)_2 \\ | \\ C_6H_4\cdot C:C(CO_2H)_2 \end{matrix}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Der Teträthylester, $C_{22}H_{24}O_9 = C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$, entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Phtalylchlorid oder Phtalanhydrid; sowie beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Acetanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalanhydrid (s. oben) (215).

Der Ester bildet Nadeln (aus Aether); Prismen (aus Alkohol); bei langsamem Erhitzen schmilzt er bei 116·5°; bringt man ihn in ein erhitztes Bad, so schmilzt er bereits bei 106°, erstarrt aber bald und schmilzt dann bei 116·5°. Löst man die bei 116·5° schmelzende Substanz in siedendem Alkohol und kühlt dann rasch ab, so scheiden sich Nadeln aus, die bald in bei 106° schmelzende Prismen übergehen.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, löst sich in 174 Thln. absolutem Alkohol von 14° und in 184 Thln. Aether von 9°; er löst sich ferner in Alkalien, Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe (charakeristisch!) Mit Kali verbindet er sich zu dem Salze $C_{22}H_{25}\cdot K\cdot O_{10}$ (s oben).

Zinkstaub und Essigsäure reduciren zu einer zähflüssigen Verbindung, $C_{22}H_{28}O_9$.

Phtalylasparaginsäure, $C_{12}H_9NO_6 = C_8H_4O_2\cdot N\cdot CH(COOH)CH_2\cdot COOH$, entsteht aus Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid bei 150° (322). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmp. 225°. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Säure unter Abspaltung von Phtalimid. Beim Kochen mit Anilin entsteht Asparaginsäure, Phenylphtalimid und Phtalylasparaginphenylimid, $C_8H_4O_2:\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ N\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_5$, kleine, glänzende Nadeln (aus Essigsäure) vom Schmp. 263—64°. Dieselben verlieren bei starkem Erhitzen Phtalimid und bilden bei 200° mit m-Amidobenzoësäure Phtalylasparaginamidobenzoësäure, $C_8H_4O_2\cdot N\cdot \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_4\cdot COOH$.

Phtalylasparaginsaure Salze. Die trockne Phtalylasparaginsäure absorbirt 4 Mol. Ammoniak; das gebildete Ammonsalz verliert im Luftstrome 1 Mol. NH_3 und bei 100° noch ein zweites Molekül; beim Erhitzen auf 150° entsteht viel Phtalimid. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Phtalylasparaginsäureester wird Phtalimid gefällt.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{12}H_7NO_6$ (bei 100°) bildet Krystallkrusten.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_{12}H_7NO_6 + 4H_2O$, bildet kleine, himmelblaue, glänzende Prismen.

Phtalyldiphenylasparagin,

$$C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_8H_4O_2{:}N \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2}{CH \cdot COOH} = C_8H_4O_2{:}N \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot COOH}{CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2},$$

entsteht in drei isomeren Modificationen beim Erhitzen von Phtalylasparaginsäure mit Diphenylamin (322).

Darstellung. 10·0 Grm. Phtalylasparaginsäure werden allmählich in 30 Grm. auf 190 bis 200° erhitztes Diphenylamin eingetragen; das Gemenge wird dann 1 Stunde auf 180° erhitzt, darauf in möglichst wenig Alkohol gelöst und 8 Grm. Ammoniak in 300 Grm. Wasser hinzugefügt. Das Gemisch wird nun auf dem Wasserbade erwärmt, umgeschüttelt und nach dem Erkalten filtrirt. Den Rückstand zieht man dann so oft mit heissem Wasser aus, als die Auszüge noch durch Salzsäure getrübt werden. Die vereinigten Auszüge werden concentrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt; dann von dem gelöst gehaltenen Aether durch Erwärmen befreit und nun in zwei Portionen partiell mit verdünnter Essigsäure gefällt. Jeder der beiden so erhaltenen Niederschläge wird fractionirt aus Alkohol umkrystallisirt.

Im ersten Niederschlage finden sich die α- und β-Modificationen neben einem bei 231° unter Zersetzung schmelzenden Körper.

Alle drei Modificationen fangen bei 170—180° sich an zu zersetzen; desgleichen zerfallen sie in normaler Weise beim Schmelzen mit Kali in Phtalsäure, Asparaginsäure und Diphenylamin.

Durch Erhitzen eines äquivalenten Gemenges der α- und β-Modification entsteht eine gewisse Menge der γ-Modification.

α-Verbindung, $C_{24}H_{18}N_2O_5 + 2H_2O$, bildet Nadeln vom Schmp. 112°; verliert ihr Wasser bei 100° und schmilzt dann bei 178—180°. Wird durch Ammoniak bei 100—130° in Phtalimid und Diphenylasparagin zerlegt.

Salze. Silbersalz, $C_{24}H_{17}N_2O_5Ag$, ist ein flockiger, krystallinisch werdender Niederschlag.

Die β-Modification bildet wasserfreie rhombische Prismen oder Tafeln. Schmp. 203—204°. Wird nur durch anhaltendes Erhitzen mit Ammoniak auf 180° zerlegt.

Salze. Ammonsalz ist beständig, bildet feine, in Alkohol lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_{24}H_{17}N_2O_5Ag$, bildet Krusten.

γ-Modification, $C_{24}H_{18}N_2O_5 + H_2O$, bildet glänzende Rhomboëder, die ihr Wasser schon über Schwefelsäure im Vacuum abgeben. Schmp. 193—94°. Ammoniak wirkt erst beim Erhitzen auf 160—180° spaltend.

Salze. Ammonsalz krystallisirt in feinen, beständigen Nadeln, die in Alkohol wenig löslich sind.

Silbersalz, $C_{24}H_{17}N_2O_5Ag$, bildet krystallinische Krusten.

Phtalyldiphenylaspartid,

$$C_{36}H_{27}N_3O_4 = C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{C[N(C_6H_5)_2]_2}{CO \cdot O},$$

entsteht in zwei Modificationen bei 5stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure mit 2 Thln. Diphenylamin (322) auf 185—90°; sowie beim Erhitzen von Phtalyldiphenylasparagin auf 180° (322). Die beiden Modifikationen werden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt.

Die α-Modification bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 273°, die in Aether fast unlöslich sind.

Die β-Modification bildet Prismen vom Schmp. 285—286°.

Beide Körper entwickeln bei 200° Phtalimid und Diphenylamin und hinterlassen Diphenylaminfumarimid, $C_2H_2\left<\begin{matrix}CO\\ \\ C[N(C_6H_5)_2]_2\end{matrix}\right>O$. Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, sowie Kochen mit Kalilauge bewirkt Spaltung in die Componenten; durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 125° entstehen Phtalimid, Diphenylaminfumarimid und ein amorpher Körper, der bei 150° in Ammoniak und Diphenylaminfumarimid zerfällt.

Phtalyl-p-Amidobenzoësäure, $C_{15}H_{11}NO_5 = COOH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht bei der Oxydation von p-Tolylphtalimid mit Kaliumpermanganat (96). — Krystalle, die unter Zersetzung bei 275—77° schmelzen und fast unlöslich in heissem Wasser sind.

o-Phtalimidobenzoësäure, $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_8H_4O_2$, entsteht (110) durch Schmelzen von 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Anthranilsäure. — Breite Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig.

Salze. Silbersalz, $C_{15}H_8NO_4Ag$, ist eine pulverige Fällung.

m-Phtalimidobenzoësäure, $C_{15}H_9NO_4$, aus Phtalsäureanhydrid und m-Amidobenzoësäure (110) oder durch Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Phtalimid oder Phtalanil gewonnen, bildet haarfeine Nadeln vom Schmp. 275·5—276°; 282—84°. Löslich in heissem Eisessig, weniger in Benzol und in Aether. Zerfällt in der Hitze in Kohlendioxyd und Phtalimid; durch Erhitzen mit Ammoniak wird es in Phtalimid und Amidobenzoësäure; mit Toluidin in Amidobenzoësäure und Tolylphtalimid zerlegt.

Salze. Silbersalz, $C_{15}H_8NO_4Ag$, krystallinisch.

Aethylester, $C_{17}H_{13}\cdot NO_4 = C_8H_4O_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, entsteht aus der absolut alkoholischen Lösung und Chlorwasserstoff, beim Erhitzen von Phtalamidobenzoësäure mit Phtalsäurediäthylester; schliesslich, neben Phtalimidobenzoësäure beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Phtalsäureester (323). — Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 152°.

Amid, $NH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_8H_4O_2$ (324), wird durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Amidobenzamid, mit 7 Thln. Phtalsäureanhydrid dargestellt. — Es bildet feine Nadeln (aus Alkohol), die bei 240—241° schmelzen, in Wasser kaum löslich sind. Beim Kochen mit Anilin zerfällt es unter Bildung von Phtalanil.

Anilid, $NH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_8H_4O_2$, entsteht beim Schmelzen von m-Amidobenzanilid mit Phtalsäureanhydrid. — Es bildet warzenförmig gruppirte, kleine Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 207—209°. Beim Erhitzen entwickelt es Phtalanil.

p-Anisolphtaloylsäure, $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Anisol.

Darstellung. Man trägt 40 Grm. Aluminiumchlorid in ein Gemisch von 50 Grm. Phtalsäureanhydrid und 150 Grm. Anisol ein, giebt, sobald die Reaction nachlässt, noch 30—40 Grm. Aluminiumchlorid zu und erwärmt ½ Stunden auf dem Wasserbade. Darauf giesst man das Reactionsprodukt in viel Wasser, erwärmt, bis der Niederschlag gelb geworden, lässt erkalten, mischt den Niederschlag mit etwas warmem Wasser und behandelt ihn mehrmals mit Ammoniumcarbonat. Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die freie Säure krystallisirt man wiederholt aus Toluol um (216).

Die Anisolphtaloylsäure bildet glänzende Blättchen (aus Wasser), die bei 142 bis 143° schmelzen; sie ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,

Chloroform und Toluol. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° zerfällt die Säure in Phenol, Methylchlorid, Phtalsäure und Phenolphtaloylsäure (?). — Zink und Salzsäure erzeugen die Säure $CH_3O\cdot C_{14}H_{11}O_3$, Zinkstaub und Ammoniak die Säure $CH_3O\cdot C_{14}H_{11}O_2$.

Beim Glühen mit Zinkstaub tritt Anthracen auf; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Oxyanthrachinon gebildet.

Salze. Das Kaliumsalz, $C_{15}H_{11}\cdot K\cdot O_4 + C_{15}H_{12}O_4$, bildet Warzen (aus Alkohol), die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Das Natriumsalz, $C_{15}H_{11}NaO_4$, bildet leicht lösliche Nadeln.

Das Ammoniumsalz, $C_{15}H_{11}(NH_4)O_4$, bildet Nadeln (aus Alkohol), die gegen 150° schmelzen.

Das Silbersalz, $C_{15}H_{11}\cdot AgO_4$, stellt sehr kleine, in Wasser etwas lösliche Krystalle (aus Alkohol) dar.

Das Baryumsalz, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet Warzen, die in Alkohol leicht löslich sind.

Das Kalksalz, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$, bildet mikroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das Kupfersalz, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Cu$, (bei 100°), ist ein in kaltem Wasser unlösliches grünes Harz.

Bromanisolphtaloylsäure, $C_{15}H_{11}BrO_4$, entsteht beim Erhitzen von Anisolphtaloylsäure mit 1 Mol. Brom und etwas Eisessig im Rohr auf 100°. — Sie bildet kurze Nadeln (aus Eisessig), die bei 194—196° schmelzen, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform sind.

Phtalaconcarbonsäure, $C_{22}H_{12}O_4 = C_{21}H_{11}O_2(CO_2H)$ (219), entsteht durch Verseifen ihres Aethylesters mit concentrirter Schwefelsäure, Fällen der sauren Lösung durch Wasser und Umkrystallisiren der freien Säure nach einander aus Alkohol, Eisessig und Alkohol.

Sie bildet gelbe, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 280—281·5°; ist mässig löslich in heissem Alkohol, noch weniger in heissem Eisessig. Sie verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dioximidophtalaconcarbonsäure, $C_{22}H_{14}N_2O_4$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zerfällt sie in Kohlendioxyd, Jodäthyl und Phtalacen, $C_{21}H_{16}$.

Salze. Das Kaliumsalz, $C_{22}H_{11}\cdot K\cdot O_4 + H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Das Natriumsalz, $C_{22}H_{11}\cdot Na\cdot O_4 + H_2O$, stellt feine, goldgelbe Nadeln dar.

Aethylester, $C_{24}H_{16}O_4 = C_{22}H_{11}O_4\cdot C_2H_5$. Darstellung: 200 Grm. Phtalanhydrid werden mit 200 Grm. Acetessigester und 20 Grm. Natriumacetat 2—3 Stunden lang auf 130 bis 150° erhitzt. Das Produkt wird mit dem 3—4fachen Volum Alkohol aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und das Ungelöste in siedenden Eisessig eingetragen. Es löst sich der Phtalaconcarbonsäureester, während das gleichzeitig entstandene o-Tribenzoylenbenzol, $C_6(C_6H_4\cdot CO)_3$, ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Eisessiglösung krystallisirt der Ester aus.

Er bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 209—211°. Beim Eintragen in 20 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 geht er über in

Dinitrophtalaconcarbonsäureäthylester, $C_{24}H_{14}N_2O_8 = C_{22}H_9(NO_2)_2O_4\cdot C_2H_5$; derselbe bildet feine, bräunlichgelbe Nadeln, schmilzt oberhalb 280° und löst sich wenig in siedendem Eisessig.

Dioximidophtalaconcarbonsäure, $C_{22}H_{14}N_2O_4$, entsteht bei 2stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäure mit ½ Thl. salzsaurem Hydroxylamin, in alkoholischer Lösung auf 180° (219). — Sie bildet bräunlichgelbe Nadeln, die unter Aufschäumen bei 272—273° schmelzen und leicht in heissem Alkohol, schwer in Eisessig löslich sind.

Aethylester, $C_{24}N_{18}N_2O_4 = C_{22}H_{13}N_2O_4 \cdot C_2H_5$. Darstellung: 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester wird mit ½ Thl. salzsaurem Hydroxylamin, 20 Cbcm. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Produkt wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Natronlauge versetzt. Alsdann wird auf freiem Feuer stark eingeengt, Wasser hinzugefügt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Der Ester bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 263—264°, die in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Beim Einkochen mit Natronlauge wandelt er sich in ein braunrothes Oel um, das sich auf Wasserzusatz löst; aus dieser Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester.

Hydrophtalaconcarbonsäure, $C_{22}H_{16}O_4$, entsteht beim Kochen von Phtalaconcarbonsäure mit Natronlauge und Zinkstaub. — Sie bildet mikroskopische Nadeln, die oberhalb 280° schmelzen.

Aethylester, $C_{24}H_{20}O_4 = C_{22}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$, entsteht beim Digeriren von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester mit 20 Thln. Eisessig und Zinkstaub. — Er bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 211—213°. Beim Kochen mit Natronlauge verwandelt er sich in ein dunkles Harz, das in heissem Wasser mit indigblauer Farbe löslich ist (219).

Homophtalonitril, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$, wird aus Amidotolunitril mittelst der SANDMEYER'schen Reaction dargestellt (326); ferner aus ω-Chlor-o-Toluylsäurenitril und Cyankalium (335). Feine, weisse Nadeln. Schmp. 170° (336); Blätter vom Schmp. 81° (335). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, nicht in Petroläther.

Homophtalsäure, Isuvitinsäure, Phenylessig-o-carbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht neben Phloroglucin, Essigsäure und Brenzweinsäure beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheil des Gummigutharzes mit Kali (327); ferner beim Kochen von ω-Cyan-o-Toluylsäure, $CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, mit verdünnter Kalilauge (328). — Kurze, trimetrische Säulen, die unter Wasserabgabe bei 175° schmelzen. Unlöslich in Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Aether. Beim Glühen mit Natronkalk zerfällt sie in Kohlendioxyd und Toluol. Beim Schmelzen mit Kali und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Phtalsäure (329). Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid in das

Anhydrid, $C_9H_6O_3$ über; lange, dünne, sublimirbare Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 140·5°.

Salze. Silbersalz, $C_9H_6Ag_2O_4$, ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Cadmiumsalz, $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$, bildet kurze Prismen.

Bariumsalz, $C_9H_6O_4 \cdot Ba$, ist ein leicht lösliches Krystallpulver.

Calciumsalz, $C_9H_6O_4Ca + 2H_2O$, ist schwer löslich, krystallinisch.

Aethylester, $C_9H_7O_4C_2H_5$, bildet feine, glänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

Diäthylester, $C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$, ist flüssig. Siedep. 291·5—292·5° (330).

Homophtalaminsäure, $C_9H_9NO_2 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (331), entsteht bei allmählichem Eintragen von o-Benzoylcyanidcarbonsäure, $CN_2CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, in 10 Thln. Vitriolöl. — Nadeln (aus Alkohol), die unter Zersetzung bei 185—187° schmelzen; höher erhitzt, geht sie in Homophtalimid über. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Ammoniak und Homophtalsäure.

Methylester, $C_9H_8NO_2(CH_3)$, bildet bei 110—112° schmelzende Krystalle, die bei der Destillation Homophtalimid liefern.

Homophtalimid, $C_9H_7NO_2 = C_9H_6O_2NH$, entsteht beim Erhitzen von homophtalsaurem Ammoniak (332), so lange noch Wasser und Ammoniak ent-

weichen: der Rückstand wird im Vacuum destillirt. — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in verdünnter Natronlauge mit grünlicher Fluorescenz. Verbindet sich mit Diazokörpern; mit Benzaldehyd zu $C_{16}H_{11}NO_2$; liefert mit Phosphoroxychlorid Dichlorisochinolin, $C_9H_5Cl_2N$, und α-Chloroxyisochinolin, C_9H_9ClNO; bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome Isochinolin (333).

Salze. Natriumsalze, $C_9H_6NO_2Na$ (bei 80°) (231), ist ein gelbes Krystallpulver; dasselbe wird erhalten, wenn man eine Lösung von 0·23 Grm. Natrium in 10 Cbcm. Alkohol in eine heisse Lösung von 1·7 Grm. Homophtalimid in 80—100 Cbcm. Alkohol einträgt.

Methylhomophtalimid, $C_{10}H_9NO_2 = C_9H_6O_2 \cdot N \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von homophtalsaurem Methylamin (332). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmp. 123°. Siedep. 314—318°. Liefert mit Kali, Jodmethyl und Methylalkohol das Derivat $(CH_3)_2C_9H_4O_2 \cdot NCH_3$.

Aethylhomophtalimid, $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6O_2NC_2H_5$, entsteht beim Destilliren von homophtalsaurem Aethylamin (334). — Leicht lösliche Nadeln (aus Wasser). Schmp. 105°.

Benzylhomophtalimid, $C_{16}H_{13}NO_2 = C_9H_6O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, entsteht durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin (334). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 127°. Löslich in Alkalien.

Benzalhomophtalimid, $C_{16}H_{11}NO_2$, entsteht bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Homophtalimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (331). — Nadeln vom Schmp. 173—174°.

Isophtalsäure = m-Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von m-Xylol (15) oder m-Toluylsäure (220); beim Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kalium (221), disulfobenzoësaurem Kalium (223), Kaliumbenzoat (224) mit Natriumformiat; bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (225); beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure oder Hydroprehnitsäure (226); bei der Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat (227) und von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (228); beim Kochen von m-Cyanbenzoësäure mit Natronlauge (229); durch Verseifen ihres Nitrils (s. unten); durch Behandeln von m-Dibrombenzol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam (230).

Darstellung (231). 1 Mol. m-Xylol wird bei 125° mit 2 Mol. Brom behandelt, darauf das Produkt mit überschüssigem, alkoholischem Kali gekocht, und danach mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation findet sich die Isophtalsäure als weisses, sandiges Pulver auf dem Boden des Gefässes; sie wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Sodalösung gelöst und, nach dem Filtriren, durch Schwefelsäure gefällt. Ausbeute quantitativ.

Die Isophtalsäure bildet zolllange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser); schmilzt oberhalb 300°, sublimirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung; sie löst sich bei 25° in 7800 Thln., bei 100° in 460 Thln. Wasser; und ist in Alkohol leicht löslich. Sie bildet beim Kochen mit Anilin kein Anilid (hierdurch und durch die unzersetzte Sublimirbarkeit unterscheidet sie sich von der Phtalsäure). Ihre Neutralisationswärme durch Natronlauge beträgt 17·500 Cal. (32, 34).

Salze. Das Kaliumsalz, $C_8H_4 \cdot K_2 \cdot O_4$, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol), die in Wasser leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $C_8H_4Ag_2O_4$, ist amorph; in kochendem Wasser fast unlöslich; bläht sich beim Erhitzen wurmförmig, ähnlich wie Quecksilberthiocyanat, auf.

Das Baryumsalz, $C_8H_4 \cdot Ba \cdot O_4 + 4H_2O$ (15, 232), bildet feine, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind (Trennung von schwer löslichem Baryumterephtalat).

Calciumsalz, $C_8H_4 \cdot Ca \cdot O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine Nadeln, die in heissem und in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Dimethylester, $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl. — Er bildet feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 64—65° und destillirt unzersetzt (226).

Diäthylester, $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure. — Er stellt eine bei 285° siedende Flüssigkeit dar, die bei 0° zu einer blendend weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Er ist specifisch schwerer als Wasser (233).

Diphenylester, $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$, entsteht durch Kochen des Chlorides (s. unten) mit Phenol. — Er bildet feine Nadeln, die bei 120° schmelzen und in Weingeist schwer löslich sind. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat zerfällt er in Phenol und Dithioisophtalsäure (3, 234).

Isophtalchlorid, $C_8H_4 \cdot Cl_2 \cdot O_2 = C_6H_4(CO \cdot Cl)_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isophtalsäure (234) im Rohre bei 200° (235). — Es ist eine strahlig krystallinische Masse, die bei 41° schmilzt und bei 276° siedet. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie m-Benzoylbenzoësäurechlorid, $C_6H_6 + C_6H_4(COCl)_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4COCl + HCl$. Daneben entsteht

Isophalophenon, $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ (234, 235); Krystalle, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 99·5—100° schmelzen. Es siedet höher als Quecksilber. Mit Hydroxylamin bildet es ein Monoxim und ein Dioxim.

Isophtalophenonmonoxim, $C_6H_4{<}^{COC_6H_5(1)}_{C(NOH)C_6H_5\,(3)}$, bildet kleine, weisse Warzen vom Schmp. 201°, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Isophtalophenondioxim, $C_6H_4{<}^{C(NOH)C_6H_5}_{C(NOH)C_6H_5}$, stellt weisse Krystalle vom Schmp. 70—75° dar.

Rauchende Salpetersäure erzeugt aus Isophtalophenon zwei isomere Dinitroderivate:

α-Dinitroisophtalophenon, $C_6H_2(NO_2)_2(COC_6H_5)_2$, welches vorzugsweise bei höherem Erhitzen entsteht, ist krystallinisch, schmilzt gegen 200° und ist wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. Zinn und Essigsäure reduciren zu

α-Diamidoisophtalophenon, $C_6H_2(NH_2)_2(COC_6H_5)_2$. Amorphes Pulver.

β-Dinitroisophtalophenon, $C_6H_2(NO_2)_2(COC_6H_5)_2$, entsteht aus Isophtalophenon und rauchender Salpetersäure bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade. Es ist amorph und schmilzt schlecht bei etwa 100°. Zinn und Essigsäure bilden

β-Diamidoisophtalophenon, $C_6H_2(NH_2)_2(COC_6H_5)_2$. Amorph; löslich in Alkohol, sowie in Essigsäure mit röthlicher Farbe. Es schmilzt gegen 100°, zersetzt sich indessen schon bei 70°. Kaliumnitrit erzeugt ein braunes, in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösliches Harz.

Isophtalamid, $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CONH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid; es ist ein leichtes, weisses Pulver, das bei 265° schmilzt, sehr wenig in Weingeist, in anderen gewöhnlichen Lösungsmittel fast nicht löslich ist (236, 237).

Isophtalonitril, $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$, entsteht bei der Destillation von Kaliumbenzolmetadisulfonat mit Kaliumcyanid (238); oder von Kaliummetabromsulfonat mit entwässertem Blutlaugensalz (239); sowie beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Thioisophtalamid, $C_6H_4(CSNH_2)_2$, mit wässriger Blei-

zuckerlösung (237). — Es bildet kleine Nadeln, die bei 156° (240); 158—159° schmelzen, sublimirbar sind und nach dem Sublimiren den Schmp. 160—161° zeigen. Es ist in siedendem Wasser wenig, etwas mehr in heissem Alkohol löslich und geht beim Erhitzen mit Alkalien in Isophtalsäure über.

Isophtalimidodimethylester, $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown OCH_3\end{smallmatrix}\right)_2$, entsteht (in der Form des Chlorhydrats) beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1 Mol. Isophtalonitril in 6 Thln. absolutem Essigester und 2 Mol. Methylalkohol. Nach zweitägigem Stehen werden die abgeschiedenen Krystalle abgehoben, mit absolutem Aether gewaschen, darauf unter einer Schicht Aether mit Natronlauge zerlegt. — Er bildet kleine Nadeln vom Schmp. 59—62°. In Berührung mit Wasser zerfällt er in Chlorammonium und Isophtalsäuredimethylester.

Isophtalimidodiäthylester, $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$, bildet kleine Nadeln, die bei 66° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Der Ester zerfällt bei 120° in Alkohol und Isophtalonitril. Das Chlorhydrat wird in der Hitze glatt in Aethylchlorid und Isophtalamid; durch Wasser in Ammoniumchlorid und Isophtalsäurediäthylester zerlegt und liefert mit alkoholischem Ammoniak Isophtalamidin, $C_8H_{10}N_4$ (237).

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet Nadeln (aus Essigester), die bei etwa 255° erweichen, aber erst oberhalb 270° schmelzen. Es ist in Wasser leicht löslich.

Isophtalamidin, $C_6H_4[C(NH)NH_2]_2$, wird aus dem Chlorhydrate durch concentrirte Natronlauge abgeschieden. Es bildet kleine Nadeln, die durch Wasser und Alkohol zersetzt werden. Das

Chlorhydrat, $C_6H_4[C(NH)NH_2]_2 \cdot 2HCl$, entsteht aus dem Isophtalimidodiäthylester durch Einwirkung von concentrirtem, alkoholischem Ammoniak. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich und bildet mit Platinchlorid ein

Chloroplatinat, $C_8H_{10}N_4 \cdot 2HClPtCl_4$, in Form rother, glänzender, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Krystalle.

Das Sulfat, $C_8H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4$, bildet glasglänzende, schwer lösliche Blättchen.

Das Nitrat, $C_8H_{10}N_4(NHO_3)_2$, stellt in Wasser leicht lösliche Nadeln dar.

Silbersalz, $C_6H_4[C(NAg)NH_2]_2$, entsteht aus dem vorigen, 2 Mol. Silbernitrat und der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd. Es ist amorph; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salzsäure. Schwärzt sich am Lichte.

Thioisophtalsäure, $C_6H_4(COSH)_2$ (234), entsteht aus dem Kaliumsalze auf Zusatz von Salzsäure als Oel.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4(COSK)_2$, entsteht aus Isophtalsäurediphenylester und alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Durch Aether wird es in gelblich gefärbten Nädelchen abgeschieden.

Aethylester, $C_6H_4(COSC_2H_5)_2$ s. unten.

Thioisophtalamid, $C_6H_4(CSNH_2)_2$, entsteht aus Isophtalonitril in ammoniakalischem Alkohol durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (237). Gelbe Krystalle. Wenig löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in siedendem Alkohol. Beim Schmp. 199—200° zerfällt es in Schwefelwasserstoff, Nitril und ein Harz.

Dithioisophtalimidodiäthylester, $C_{12}H_{16}N_2S_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown S \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$,

entsteht (in der Form des Chlorhydrats) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 1 Mol. Isophtalonitril, 2 Mol. Aethylmerkaptan und der zehnfachen Menge Essigester (137). — Der Ester ist krystallinisch, doch unbeständig.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}N_2S_2 \cdot 2HCl$, bildet kleine Warzen, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether sind. Es zerfällt beim Schmelzen in Aethylchlorid und andere Körper; durch Wasser wird es in Ammoniumchlorid nnd Dithioisophtalsäurediäthylester zerlegt (237).

Tetrahydroisophtalsäure, $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4 \cdot H_4(COOH)_2$, entsteht bei mehrtägigem Kochen einer alkalischen Lösung von Isophtalsäure mit Natriumamalgam. — Sie bildet Nadeln (aus Wasser), die bei 199° schmelzen und in Wasser ziemlich löslich sind (144).

Das Silbersalz, $C_8H_8 \cdot Ag_2O_4$, ist ein amorpher Niederschlag.

Der Dimethylester, $C_8H_8O_4(CH_3)_2$, stellt eine ölige Flüssigkeit dar.

Hexahydroisophtalsäure, $C_6H_{10}(COOH)_2$, durch Verseifen des Cyanhydrins der m-Ketohexahydrobenzoësäure gewonnen, bildet harte, warzenförmige Krystalle (296).

Halogen-Isophtalsäuren.

s-Chlorisophtalsäure, $C_8H_5ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_3Cl(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ($CO_2H:CO_2H:Cl = 1:3:5$), wird aus der Amidosäure durch die Diazoreaction gewonnen (241).

Darstellung. Man versetzt eine stark abgekühlte wässrige Lösung von salzsaurer (s.) Amidoisophtalsäure mit 1 Mol. Kaliumnitrit, löst die nach einiger Zeit gefällte Diazoisophtalsäure in abgekühlter, rauchender Salzsäure und erhitzt zum Kochen. Die gebildete Chlorisophtalsäure befreit man von mitentstandener Oxyisophtalsäure durch Kochen mit Kalk, wobei die letztere als basisches Kalksalz ausfällt.

Die Chlorisophtalsäure bildet lange, feine Nadeln (aus Wasser); sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser; 1 Thl. löst sich bei 15° in 3450 Thln. Wasser.

Salze. Kaliumsalz, $C_8H_3 \cdot K_2 \cdot ClO_4$ (bei 140°), bildet kleine, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_8H_3 \cdot Ag_2 \cdot ClO_4$, fällt gelatinös, wird allmählich krystallinisch und krystallisirt aus heissem Wasser in sehr kleinen Nadeln.

Baryumsalz, $C_8H_3 \cdot Ba \cdot ClO_4 + 2H_2O$, (über Schwefelsäure getrocknet), bildet feine Nadeln; es löst sich in 71 Thln. Wasser von 15°.

Strontiumsalz, $C_8H_3 \cdot SrClO_4 + H_2O$ (nach dem Trocknen über H_2SO_4), bildet haarfeine, lange Nadeln; löst sich in 108 Thln. Wasser von 15°.

Calciumsalz, $C_8H_3ClO_4 \cdot Ca + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet), bildet kleine Prismen; löslich in 28·2 Thln. Wasser von 15°.

Magnesiumsalz, $C_8H_3 \cdot Mg \cdot ClO_4 + 7H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet), stellt äusserst feine, lange Nadeln oder rechtwinklige Tafeln dar.

Cadmiumsalz, $C_8H_3 \cdot Cd \cdot ClO_4$ (bei 150°), bildet sehr kleine Nadeln; löst sich in 330 Thln. Wasser von 15°.

Kupfersalz, $C_8H_3 \cdot Cu \cdot ClO_4$ (bei 130°), ist ein blauer, krystallinischer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Diäthylester, $C_{12}H_{13}ClO_4 = C_8H_3ClO_4(C_2H_5)_2$, bildet kurze Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 45°.

Bibromisophtalsäure, $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$, entsteht durch Erhitzen von Mononitroisophtalsäure mit Brom im Rohr auf 300°. — Schmelzpunkt 155° (242).

a-Jodisophtalsäure, $C_8H_5JO_4 = C_6H_3J(CO_2H)_2$ ($COOH:COOH:J = 1:3:4$), entsteht durch Oxydation von m-Acetyl-o-Jodtoluol mittelst Chromtrioxyd und Eisessig. — Sie bildet kleine Nadeln (aus Essigsäure), die bei 203

bis 204° schmelzen; bei vorsichtigem Erhitzen jedoch, ohne zu schmelzen, in weissen, glänzenden Flocken sublimiren. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Chloroform. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie p-Oxybenzoësäure; mit Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) Benzoësäure.

Das Baryumsalz, $C_8H_3BaJO_4$, bildet feine, in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Nitroisophtalsäuren.

(s-) (α-) Nitroisophtalsäure, $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_6H_3(NO_2)(COOH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O (CO_2H:CO_2H:NO_2 = 1:3:5)$, entsteht durch Digestion von Isophtalsäure mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure in offenen Gefässen. — Sie bildet grosse, dünne, der Benzoësäure ähnliche Blättchen, schmilzt unter geringer Braunfärbung bei 248—249° und ist leicht in Alkohol und kochendem Wasser löslich; 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 685 Thln., bei 16° in 585 Thln., bei 99° in 1·23 Thln. Wasser (241, 233).

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_6H_3NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Löst sich in 134 Thln. 80proc. Alkohol von 15°.

Das Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_8H_3NO_6 + H_2O$, löst sich in 312 Thln. 80proc. Alkohols von 15°.

Ammoniumsalz, $(NH_4)C_8H_4NO_6$.

Baryumsalz, $C_8H_3 \cdot Ba \cdot NO_6 + 2\frac{1}{2}H_2N$, bildet Nadeln, die sich am Lichte rasch rosenroth färben; löst sich in 117 Thln. Wasser von 15°.

Strontiumsalz, $C_8H_3 \cdot Sr \cdot NO_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$, bildet Prismen, die sich am Lichte rasch violettroth färben, löst sich in 212 Thln. Wasser von 15°.

Calciumsalz, $C_8H_3 \cdot Ca \cdot NO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet Warzen; löst sich in 140 Thln. Wasser

Magnesiumsalz, $C_8H_3 \cdot Mg \cdot NO_6 + 5H_2O$, bildet glänzende Körner; verliert über Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2O$; ist in kaltem und in heissem Wasser ziemlich gleich löslich. Löst sich bei 15° in 46·5 Thln. Wasser.

Zinksalz, $C_8H_3 \cdot Zn \cdot NO_6 + H_2O$, bildet kleine Körner; löst sich in 182 Thln. Wasser von 15°.

Cadmiumsalz, $C_8H_3 \cdot Cd \cdot NO_6 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet), ist gallertartig; löst sich in 133 Thln. Wasser von 15°.

Bleisalz, $C_8H_3 \cdot Pb \cdot NO_6 + PbO$(?), ist ein Niederschlag.

Mangansalz, $C_8H_3 \cdot MnNO_6 + 5H_2O$, bildet kurze, derbe Prismen, die über Schwefelsäure die Hälfte des Krystallwassers verlieren; löst sich in 41 Thln. Wasser von 15°.

Eisensalz, $Fe_2(C_8H_3NO_6)_3 + \frac{3}{2}Fe_2O_3$ (bei 150° getrocknet), ist ein hellbrauner, gelatinöser Niederschlag.

Nickelsalz, $Ni \cdot C_8H_3NO_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$, stellt bläulich grüne, kleine Körner dar: löst sich in 36·5 Thln. Wasser von 15°.

Kobaltsalz, $Co \cdot C_8H_3NO_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$, bildet hellrothe Körner; löst sich in 46·3 Thln. Wasser von 15°.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_8H_3NO_6 + \frac{1}{2}CuO$, ist ein blauer, gelatinöser Niederschlag.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_8H_3NO_6$, stellt einen schwachgelblichen, voluminösen Niederschlag dar.

Dimethylester, $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_3NO_6(CH_3)_2$, bildet feine, glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 121·5° schmelzen und beim Erwärmen nach Anis riechen (241).

Diäthylester, $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure. — Er bildet sehr feine Nadeln oder durchsichtige Prismen, die bei 83·5° schmelzen. Es ist sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich.

Dieselbe (s-) Säure soll bei der Oxydation von (s-)Nitro-m-Xylol mit Chromsäuregemisch entstehen (243).

β-Nitroisophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$, entsteht, neben der α-Säure,

beim Nitriren von Isophtalsäure. — Sie bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 260° (241).

a-Nitroisophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2(CO_2H:CO_2H:NO_2 = 1:3:4)$, erhält man, indem man Nitroxylol (1:3:4) zunächst mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Nitrotoluylsäure (Schmp. 212°) und diese mit Kaliumpermanganat oxydirt. — Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit 3 Mol. und mit 1 Mol. Wasser. Sie schmilzt — wasserfrei — bei 246°.

Baryumsalz, $C_8 \cdot H_3 \cdot Ba \cdot NO_4 + 4H_2O$ (242).

Dinitroisophtalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2 + 5H_2O$ (242), entsteht bei 6stündigem Erhitzen von (s-)Mononitroisophtalsäure oder von Isophtalsäure mit der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure im Rohre auf 150—180°. — Schmp. 215° (wasserfrei). Von den 5 Mol. Krystallwasser verliert sie $2\frac{1}{2}$ Mol. über Schwefelsäure. Sie ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, desgleichen in Alkohol und in Aether.

Das Baryumsalz, $C_8H_2 \cdot Ba \cdot N_2O_8 + 7H_2O$, bildet Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Amidoisophtalsäuren.

(s-) Amidoisophtalsäure, $C_8H_7NO_4 + 2H_2O = C_6H_3(NH_2)(COOH)_2 + 2H_2O(CO_2H:CO_2H:NH_2 = 1:3:5)$, entsteht sehr leicht durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure (241). — Sie bildet dicke Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure); Blättchen (aus siedendem Wasser), schmilzt oberhalb 300° und ist nicht unzersetzt sublimirbar. Sie löst sich in 962 Thln. Wasser von 15°, in 108·2 Thln. Wasser von 99°; verbindet sich mit Säuren und Basen; giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung und wird durch salpetrige Säure in Oxyisophtalsäure übergeführt.

Salze. Das Kaliumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot K_2$, bildet feine Nadeln (aus Alkohol), die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Natriumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Na_2$, ist amorph.

Das Silbersalz, $C_8 \cdot H_5 \cdot NO_4 \cdot Ag_2$ (bei 100°), ist ein krystallinischer Niederschlag.

Das Baryumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Prismen; es löst sich in 18·42 Thln. Wasser von 15°.

Das Strontiumsalz, $C_8H_5NO_4Sr + H_2O$, bildet kleine Tafeln und Blättchen; es löst in 11·61 Thln. Wasser von 15°.

Das Calciumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$, stellt warzenförmig vereinigte Nadeln dar; es ist in 13·44 Thln. Wasser von 15° löslich.

Das Magnesiumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Mg + 4\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet), bildet feine, lange Nadeln; es löst sich in 5·02 Thln. Wasser von 15°.

Das Zinksalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Zn$ (bei 140°), ist ein undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Das Cadmiumsalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Cd$ (bei 140°), ist amorph und unlöslich.

Ebenso das Bleisalz, $C_8H_5NO_4 \cdot Pb + \frac{1}{8}PbO$ (bei 140°).

Das Chlorhydrat, $C_8H_7NO_4 \cdot HCl + H_2O$, stellt lange Prismen dar, die sehr leicht in Wasser, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure sind.

Das Bromhydrat, $C_8H_7NO_4 \cdot HBr$, bildet Nadeln oder kurze Prismen, und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Das Nitrat, $C_8H_7NO_4 \cdot HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Tafeln, Blättchen oder kurze Prismen; es ist in Wasser nicht sehr leicht löslich.

Das Sulfat, $(C_8H_7NO_4)_2H_2SO_4 + H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_7NO_4HCl)_2PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$, stellt dunkelgelbe, sehr schmale dünne Blättchen oder Prismen dar.

Dimethylester, $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_5NO_4(CH_3)_2$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (241).

Darstellung. In ein durch Eis gekühltes Gemisch von 30 Grm. Nitroisophtalsäuredimethylester, 200 Grm. Methylalkohol und 300 Grm. starker Salzsäure trägt man allmählich Zinkstaub ein, versetzt dann mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und giebt viel Natriumacetat hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Der Ester bildet ziemlich breite, sehr dünne Tafeln und Blättchen vom Schmp. 176°; er ist sehr wenig in Wasser, leicht in Aether löslich; die ätherische Lösung fluorescirt violettroth.

Diäthylester, $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$, bildet dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 118°. Darstellung und Eigenschaften wie beim Dimethylester.

Acetamidoisophtalsäure, $C_{10}H_9NO_5 = (CO_2H)_2C_6H_3 \cdot NH(C_2H_3O)$, entsteht beim Versetzen einer heissen, wässrigen m-Acetxylidinlösung mit Permanganatlösung. — Sie bildet kleine Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen; sie ist äusserst schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol löslich und verändert sich nicht durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° (244).

Diamidoisophtalsäure, $C_8H_8N_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_6H_2(NH_2)_2(CO_2H)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (242), bildet flache Nadeln, die bis 300° nicht schmelzen.

Sulfoisophtalsäuren.

s-Sulfoisophtalsäure, $C_8H_6SO_7 + 2H_2O = SO_3H \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O$ $(CO_2H:CO_2H:HSO_3 = 1:3:5)$, entsteht durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Isophtalsäure (245), sowie beim Erhitzen der letzteren mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (246).

Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. Isophtalsäure mit 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 200° und fällt dann mit der doppelten Menge Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, durch wenig Wasser die Sulfonsäure von der Isophtalsäure getrennt und die wässrige Lösung durch Schwefelsäure gefällt.

Sie bildet zerfliessliche, lange Nadeln oder Prismen, die in trockner Luft verwittern; ist in Wasser sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich. Die wasserfreie Säure schmilzt, schnell erhitzt, unter Braunfärbung bei 257—258°. Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyisophtalsäure; mit Kaliumformiat Trimesinsäure.

Salze. Monokaliumsalz, $K \cdot C_8H_5SO_7 + 3H_2O$, wird durch Auflösen des Trikaliumsalzes in heisser Salzsäure erhalten; es bildet lange Nadeln, die schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Trikaliumsalz, $K_3 \cdot C_8H_3SO_7 + H_2O$, bildet feine Nadeln, die in Wasser äussert löslich sind.

Das Baryumsalz, $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$, bildet flache, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Bleisalz ist ein schwer löslicher Niederschlag.

a-Sulfoisophtalsäure, $C_8H_6SO_7 + 2H_2O = HSO_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O$ $(CO_2H:CO_2H:HSO_3 = 1:3:4)$, entsteht bei der Oxydation von (a) m-Xylolsulfonsäure (246); sowie von Sulfamin-m-Toluylsäure (247) mit Kaliumpermanganat. Sie bildet flache Nadeln, ist sehr hygroskopisch, schmilzt bei 235 - 240° (246); 243—244° (247) und ist in Wasser leicht löslich. Durch Schmelzen mit Kali entsteht a-Oxyisophtalsäure.

Salze. Monokaliumsalz, $K \cdot C_8H_5SO_7 + 2H_2O$, bildet glänzende Nadeln; 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 1·59 Thle. Salz.

Trikaliumsalz, $K_3 \cdot C_8H_3SO_7$, sehr löslich in Wasser.

Das Baryumsalz, $Ba \cdot C_8H_4SO_7 + 3H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Kaliumsalzes oder der freien Säure durch Baryumchlorid in kleinen, schwer löslichen Nadeln gefällt. Es krystallisirt mit 1·2 und 4 (?) Mol. Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 23·5° 0·073 Thle. Salz.

Baryumsalz, $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 3H_2O$.

Das Bleisalz ist ein krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag.

a-Sulfaminisophtalsäure, $C_8H_7NSO_6 = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, ent-

steht bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfamid mit Kaliumpermanganat (249, 250); sowie bei der Oxydation von Sulfamin-m-Toluylsäure durch alkoholische Chamäleonlösung (248). — Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil sie, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und die Anhydrosäure, $C_8H_5NSO_5$, zerfällt. Diese bildet kurze Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 282—284°, löst sich in 220 Thln. Wasser von 10° (247) und geht beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure über.

Salze. Saures Kaliumsalz, $K \cdot C_8H_6SNO_6 + 2H_2O$, bildet rektanguläre Prismen und wird aus dem neutralen Salze durch Salzsäure gefällt.

Neutrales Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_8H_6NSO_6 + 4H_2O$, bildet lange, in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_8H_4NSO_6$, wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit überschüssiger Silbernitratlösung dargestellt. Es ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Baryumsalze. $Ba \cdot C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$, bildet dicke, monokline Tafeln, die in Wasser schwer löslich sind.

$Ba(C_8H_4NSO_5)_2 + 2H_2O$, stellt monokline Tafeln dar.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_8H_5NSO_6 + 6H_2O$, bildet grosse Krystalle, die an der Luft rasch 3 Mol. H_2O verlieren.

$Ca(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$.

v-Sulfaminisophtalsäure, $C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von (o-)m-Xylolsulfamid mit Kaliumpermanganat. Sie liefert beim Schmelzen mit Kali v-Oxyisophtalsäure.

Benzoylisophtalsäure, $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_5CO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht beim Kochen von Benzylisoxylol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (260). — Sie bildet dicke Krusten (aus verdünntem Alkohol), die fast unzersetzt bei 278—280° schmelzen.

Sie ist schwer in heissem Wasser, Chloroform und Toluol, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Salze. Das Silbersalz, $C_{15}H_8O_5 \cdot Ag_2$, ist ein unlösliches Pulver.

Das Baryumsalz, $C_{15}H_8O_5 \cdot Ba + H_2O$, bildet Nadeln, die leicht in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich sind.

Das Calciumsalz, $C_{15}H_8O_5 \cdot Ca + H_2O$, bildet kleine Nadeln oder Blättchen.

Der Dimethylester, $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$, wird aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt; er schmilzt bei 117—118° und ist in Alkohol schwer löslich.

Der Diäthylester, $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$, bildet lange Nadeln vom Schmp. 95°, ist leicht löslich in Aether und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol.

Benzylisophtalsäure, $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von Benzoylisophtalsäure oder von Benzhydrylisophtalsäure mit Natriumamalgam (260). — Sie stellt ein Krystallpulver dar, das bei 242—243° schmilzt; sie ist in heissem Wasser fast unlöslich, in Chloroform und Toluol schwer, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich.

Salze. Das Baryumsalz, $C_{15}H_{10}O_4 \cdot Ba$, ist ein Krystallpulver, das in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.

Calciumsalz, $C_{15}H_{10}O_4Ca + H_2O$.

Der Diäthylester, $C_{19}H_{20}O_4 = C_{15}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$, ist ein dickes Oel.

Benzhydrylisophtalsäure, $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5CH(OH) \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sogleich in Wasser und das

$$\text{Anhydrid, } C_{15}H_{10}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_3 \cdot COOH \\ | \\ O - CO \end{array}$$, zu zerfallen. Dasselbe erhält man durch Reduction der Benzoylisophtalsäure mit Zink und Salzsäure. —

Es bildet feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 206—207°. Es löst sich in Aether, Chloroform und besonders leicht in heissem, absolutem Alkohol. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali entstehen Salze, $C_{15}H_{10}O_5 \cdot Me_2$, die aber nur in alkoholischer Lösung bestehen. Durch Wasser werden sie sogleich in freies Alkali und Salze des Anhydrids, $C_{15}H_9O_4 \cdot Me$, zerlegt.

Salze. Das Silbersalz, $Ag \cdot C_{15}H_9O_4$, ist ein pulveriger Niederschlag.

Das Baryumsalz, $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln, die in verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte gefällt, die bei längerem Stehen körnig wird.

Der Aethylester, $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4(C_2H_5)$, wird aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt und bildet glänzende Täfelchen oder Prismen vom Schmp. 114—115° (260).

s-Isophtalessigsäure, $C_{10}H_8O_6 = (COOH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2COOH[CO_2H : CO_2H : CH_2CO_2H = 1:3:5]$, entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydiren von s-Triäthylbenzol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. — Sie bildet ziemlich grosse Nadeln; sublimirt vor dem Schmelzen (261).

Das Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{10}H_5O_6$, bildet Tafeln (aus heissem Wasser).

Homoisophtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei der Oxydation von Diäthylbenzol mit Chromsäuremischung. — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200—210° (336).

Salze. Silbersalz, $C_9H_6O_4Ag_2$.

Terephtalsäure (p-Phtalsäure), $C_6H_4{<}^{COOH}_{COOH}$, entsteht bei der Oxydation von p-Derivaten des Benzols mit zwei Kohlenstoff haltenden Seitenketten durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (14); ferner beim Kochen von Terpentinöl (263), Citronenöl, Cajeputöl, Thymen mit Salpetersäure (264); beim Schmelzen von p-sulfobenzoësaurem Kali mit Natriumformiat (265); beim Behandeln eines Gemisches von p-Dibrombenzol und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (266) u. s. w. (s. u.).

Darstellung. Aus p-Toluidin mittelst der SANDMEYER'schen Reaction (296). In einem 5 Liter fassenden Rundkolben werden 188 Grm. Kupfersulfat in 1125 Grm. Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210 Grm. reines, gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80 Grm. p-Toluidin in 600 Grm. Wasser und 150 Grm. Salzsäure gelöst, mit 53 Grm. Natriumnitrit diazotirt, und die Diazoflüssigkeit allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wird noch einige Zeit lang erwärmt, und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblichweissen, spiessförmigen Nadeln, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 3 Mol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Mol. Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt werden, bis die entstandene p-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimiren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrirte und gut ausgewaschene p-Toluylsäure wird mittelst des Natriumsalzes gereinigt, darauf in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer 10 % Kaliumpermanganatlösung oxydirt, bis nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr Entfärbung eintritt. Den Ueberschuss an Permanganat zerstört man durch wenig Alkohol und fällt im Filtrate die Terephtalsäure mit Salzsäure. Um sie von Spuren p-Toluylsäure zu reinigen, wird sie in den Methylester verwandelt und nach dem Umkrystallisiren und Verseifen desselben durch Säure wieder abgeschieden.

Die Terephtalsäure bildet ein Pulver, das unzersetzt und, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt; sie ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Beim Glühen mit Kalk zerfällt sie in Kohlendioxyd und Benzol; durch Natriumamalgam wird sie zu Hydroterephtalsäuren reducirt. Sie bildet kein Anhydrid

und mit Anilin kein Anilid (Unterschied von Phtalsäure) (267). — Aus terephtalsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Acetanhydrid und Terephtalsäure (268).

Die Neutralisationswärme durch Natronlauge beträgt 16500 Cal. (32).

Durch Erhitzen von Terephtalsäure mit Isobutylalkohol wurde gefunden, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine ungemein geringe ist, und der Grenzwerth nur sehr langsam erreicht wird. Die Terephtalsäure hält also beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff (142).

Salze (269). Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_8H_4O_4$.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_8H_4O_4$, ist ein amorpher Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

Das Baryumsalz, $Ba\cdot C_8H_4O_4 + 3H_2O$, bildet kleine Tafeln, löst sich in 355·4 Thln. Wasser von 5°.

Das Calciumsalz, $CaC_8H_4O_4 + 3H_2O$, bildet kleine Krystalle; es löst sich in 1213·8 Thln. Wasser von 6°.

Der Dimethylester, $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Terephtalsäurechlorid auf Methylalkohol (14). — Er bildet lange, flache, unzersetzt sublimirbare Nadeln vom Schmp. 140° (264), die für Terephtalsäure charakteristisch sind. Wird leicht verseift; so bildet alkoholisches Kali in der Kälte; ein Gemenge gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, Wasser und Eisessig auf dem Wasserbade damit die Methyläthersäure (amorph; löslich in heissem Wasser; Schmp. gegen 230°), die leicht weiter verseift wird (342).

Der Diäthylester, $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$, bildet lange Prismen vom Schmp. 44°, die in kaltem Alkohol leicht löslich sind (264).

Der Dinormalpropylester, $C_{14}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(C_3H_7)_2$, wird aus dem Silbersalz und Propyljodid gewonnen; er bildet lange Nadeln vom Schmp. 31° (270).

Diisopropylester, $C_{14}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(C_3H_7)_2$, bildet Blättchen vom Schmp. 55—56° (270).

Dinormalbutylester, $C_{16}H_{22}O_4 = C_8H_4O_4(C_4H_9)_2$, wird aus Terephtalsäurechlorid und Normalbutylalkohol gewonnen; er ist flüssig (270).

Diisobutylester, $C_{16}H_{22}O_4 = C_8H_4O_4(C_4H_9)_2$, bildet Blättchen vom Schmp. 52·5° (270).

Diisoamylester, $C_{18}H_{26}O_4 = C_8H_4O_4(C_5H_{11})_2$, bildet, in Alkohol leicht lösliche, Schuppen (14).

Diphenylester, $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Terephtalchlorid auf Phenol dargestellt; er bildet (aus Alkohol) feine Nadeln vom Schmp. 194° (271, 341).

Terephtalsäurechlorid, $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terephtalsäure. — Es bildet Nadeln von etwas stechendem, zimmetähnlichem Geruch, die bei 77—78° (271) schmelzen und bei 259° sieden (270).

Terephtalophenon, $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, entsteht durch Oxydation von p-Dibenzylbenzol (Zincke), sowie aus Terephtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid.

Darstellung. 5 Grm. Terephtalylchlorid werden in 20 Grm. reinem Benzol gelöst und das Gemisch aus einem Tropftrichter langsam zu 7 Grm. in 21 Grm. Ligroïn suspendirtem Aluminiumchlorid zutropfen gelassen. Dann wird bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, der grösste Theil des Ligroïns abgegossen, Wasser oder Eis zu dem Rückstande gesetzt und mit Aether extrahirt. Der Auszug wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen.

Terephtalophenon bildet weisse Blättchen vom Schmp. 159—160°. Es verbindet sich mit Hydroxylamin.

Das Monoxim, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COC_6H_5 \\ \diagdown C(NOH)C_6H_5 \end{matrix}$, bildet aus verdünntem Alkohol kleine Warzen vom Schmp. 212—213°.

Das Dioxim, $C_6H_4[C(NOH)C_6H_5]_2$, bildet weisse, bei 235° schmelzende Krystalle.

Terephtalyläthyl, p-Phenylendiäthyldiketon, $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ (?) (Ber. 19, pag. 146). Lässt man 5 Grm. Terephtalylchlorid in wasserfreiem Aether auf die berechnete Menge Zinkäthyl einwirken, setzt vorsichtig Wasser hinzu und extrahirt mit Aether, so erhält man nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 220°. Verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin, dagegen nicht mit Hydroxylamin, ist deshalb vielleicht als ε-Lacton analog dem Diäthylphtalid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_2H_5)_2(1) \\ \diagdown COO(4) \end{matrix}$, anzusehen.

Terephtalaminsäure, $C_8H_7NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix}$, entsteht aus p-Diazobenzoësäurechlorid und Kupfercyanür. — Sie bildet mikroskopische, undeutliche Blättchen, die bei 214° schmelzen und ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Sie zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und Terephtalsäure (272).

Terephtalamid, $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CONH_2 \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix}$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalchlorid als weissen, amorphen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag (14).

Terephtalsäurenitril, $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$, entsteht beim Erhitzen von Terephtalamid mit Phosphorpentoxyd (14); sowie bei der Destillation von Kaliumbenzol-p-disulfonat (273); Kalium-p-chlorbenzolsulfonat (274); oder Kalium-p-brombenzolsulfonat (275) mit Kaliumcyanid oder entwässertem Blutlaugensalz (276). — Es krystallisirt in Nadeln oder glasglänzenden Prismen, welche bei 215° [222° (240)] schmelzen und leicht sublimiren. Es ist nicht löslich in Wasser, löst sich schwer in kaltem Alkohol und kochendem Aether.

Hydroterephtalsäuren (341, 342, 343).

Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$, ist in 5 Modifikationen bekannt.

α-Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$, (Fumaroïde Dihydroterephtalsäure), entsteht als erstes Reductionsprodukt der Terephtalsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur (343).

Darstellung. 5 Grm. Terephtalsäureester werden mit 12 Grm. Natronlauge vom spec. Gew. 1·22 und der dreifachen Menge Wasser verseift, der entstandene Methylalkohol durch Aufkochen verjagt, und die Flüssigkeit mit so viel Wasser versetzt, dass ihr Gewicht 60 Grm. beträgt. Die so erhaltene 1 proc. und schwach alkalische Lösung von Terephtalsäure wird nun in eine WOULFFE'sche Flasche von 400 Cbm. Inhalt gegossen, mit Kohlendioxyd gesättigt und im Kältegemisch bis zum theilweisen Gefrieren abgekühlt. Man trägt darauf 60 Grm. 3 ⅜ Natriumamalgam in erbsengrossen Stücken auf einmal ein und schüttelt fortwährend um, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet, und die Temperatur nahe am Gefrierpunkt der Flüssigkeit gehalten wird. Nach ½ Stunde ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass die Säure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure krystallinisch gefällt und von Aether ohne Trübung aufgenommen wird. Auch muss der Rückstand nach den Verdunsten des Aethers sich vollständig klar in heissem Wasser lösen.

Man säuert nun mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, filtrirt vom Quecksilber ab und giebt einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zu. Es scheidet sich sogleich ein reichlicher, aus Nadeln bestehender Niederschlag ab, der nach einstündigem Stehen abfiltrirt wird.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer (in 310 Thln.), in heissem leicht löslich; aus dieser Lösung scheidet sie sich bei raschem Abkühlen in verzweigten Nadeln, bei langsamem Erkalten in gut ausgebildeten Prismen ab. In Aether und Essigäther ist sie mässig löslich und krystallisirt aus letzterem in vierseitigen Prismen. Schmilzt noch nicht bei 270°; bei schnellem Erhitzen im Reagenzrohre wird sie flüssig, erstarrt aber sofort unter Aufschäumen zu einer Krystallmasse, die zum Theil aus Terephtalsäure besteht, während zugleich der Geruch nach Hydrobenzoësäure auftritt. In der wässrigen Lösung erleidet sie beim Erwärmen schnell eine molekulare Umlagerung (s. u.), desgleichen in Natronlauge.

Von Permanganat wird die in Soda gelöste Säure augenblicklich oxydirt unter Bildung reichlicher Mengen von Terephtalsäure.

Brom und Bromwasserstoff führen die Säure in bromhaltige Produkte über.

Von Natriumamalgam wird die Säure nicht weiter reducirt.

Dimethylester, $C_6H_6(COOCH_3)_2$, entsteht aus der Säure, Phosphorpentachlorid und Methylalkohol (343), sowie — besser — aus der Säure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (344). Grosse Prismen (aus Ligroïn) vom Schmelzpunkt 77°. Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade geht er in Terephtalsäureester über. Er liefert ein Di- und ein Tetrabromid.

Dibromid, $C_6H_6Br_2(COOCH_3)_2$, bildet farblos durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 110°; Zinkstaub und Eisessig entziehen ihm das Brom; Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig führt es in Terephtalsäure über.

Tetrabromid, $C_6H_6Br_4(CO_2CH_3)_2$, bildet ebenfalls farblos durchsichtige Krystalle vom Schmp. 98°. Geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in Terephtalsäure und Bromterephtalsäure über. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig wird alles Brom eliminirt.

Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, entsteht aus der Säure, Phosphorpentachlorid und Phenol. Er bildet kleine Krystalle vom Schmp. 146°, die in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich sind.

β-Dihydroterephtalsäure (Maleïnoïde Dihydroterephtalsäure), $C_6H_6(COOH)_2$, entsteht neben der α-Säure bei der Reduction der Terephtalsäure.

Sie wird folgendermaassen gewonnen: die α-Säure wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Lösung des Salzgemisches gefällt (s. o.); man filtrirt sie ab und schüttelt das Filtrat sogleich mit Aether aus. Nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren wird die zurückbleibende Krystallmasse in 10 Thln. heissen Wassers gelöst und schnell abgekühlt, wobei ein Theil auskrystallisirt. Nach kurzem Stehen wird filtrirt und das Filtrat ausgesalzen. Man wäscht mit Kochsalzlösung aus und krystallisirt aus Aether um.

Grosse Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heissem, in 10 Thln. kaltem Wasser. In ihrem chemischen Verhalten stimmt sie vollständig mit der α-Säure überein.

Salze. Die Salze sind leichter löslich als die entsprechenden der α-Säure.

Das Baryumsalz bildet sehr leicht lösliche, federförmige Nadeln.

Das Silbersalz bildet Nadeln.

a-Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(CO_2H)_2$, entsteht aus jeder der beiden vorigen beim Erwärmen ihrer Lösungen auf dem Wasserbade.

Sie bildet kleine, rhomboëderähnliche Krystalle (aus Wasser). Sie wird von 130 Thln. siedenden und von 2400 Thln. kalten Wassers gelöst (343). Wird von Permanganat sofort oxydirt unter Bildung einer Spur von Terephtalsäure. Natronlauge führt sie in die folgende b-Säure über.

Salze. Barytsalz, $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, gut ausgebildete rhombische Krystalle (344).

Cadmiumsalz bildet Blättchen.

Silbersalz fällt aus neutraler, ammoniakalischer Lösung der Säure durch Silbernitrat als weisser, körniger Niederschlag, der beim Erwärmen sich allmählich schwärzt. — Fügt man Silbernitrat zu einer heiss gesättigten Lösung in der Wärme und dann sofort etwas verdünntes Ammoniak, so scheidet sich das Salz in farblosen, zugespitzten Nadeln ab.

Dibromid, $C_6H_6Br_2(COOH)_2$ (344), wird aus dem Säurechlorid und Brom dargestellt; es bildet ein weisses Krystallpulver. Zinkstaub und Eisessig entziehen der Verbindung das Brom; alkoholisches Kali führen sie in Terephtalsäure über.

Dimethylester, $C_6H_6(COOCH_3)_2$ (343, 344), bildet porzellanartige, grosse Krystalle, die schnell verharzen.

b-Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$, die stabilste der Dihydrosäuren, entsteht aus allen übrigen durch Erwärmen mit Natronlauge; ferner direkt bei der Reduction der Terephtalsäure, wenn man das Natriumamalgam bei etwas erhöhter Temperatur einwirken lässt (342, 343).

Die Säure gleicht im Aeussern der Terephtalsäure. Sie bildet feine Nadeln; aus den Lösungen ihrer Salze fällt sie amorph; fast unlöslich in Aether. Beim Erhitzen sublimirt sie und geht dabei zum Theil in Terephtalsäure über; gelinde Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium, erzeugen ebenfalls Terephtalsäure.

Baryumsalz, $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$, bildet federförmig zerteilte Krystalle.

Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, wird dargestellt aus dem Säurechlorid und Methylalkohol. — Er bildet Nadeln oder Blättchen, die bei 130° schmelzen, wenig in heissem Wasser, leichter in heissem Holzgeist und Alkohol, noch besser in Chloroform, Aether und Eisessig löslich sind. Am besten krystallisirt er aus Essigäther in messbaren monosymmetrischen Tafeln. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali wird die alkoholische Lösung intensiv gelb gefärbt (charakteristisch!); es entsteht dabei eine beträchtliche Menge Terephtalsäure. Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischem Kali und dann nach und nach so lange mit kleinen Mengen Wasser, bis durch weitere Verdünnung keine Trübung mehr entsteht, so wird durch Säuren die Dihydroterephtalmethyläthersäure gefällt. Dieselbe bildet bei 225° schmelzende Nadeln, die bei stärkerem Erhitzen sublimiren und beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien sofort verseift werden.

Der Ester bildet ein bei 90° schmelzendes, schön krystallisirendes Dibromid, $C_{10}H_{12}Br_2O_4$, und ein bei 150° schmelzendes Tetrabromid, $C_{10}H_{12}Br_4O_4$ (344).

Uebergiesst man das Dibromid mit überschüssigem Brom, so entsteht der Tribromlactonmethylester, $C_9H_9Br_3O_4$, in farblosen Blättchen oder Nadeln, die bei 187—188° schmelzen (342).

Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, aus dem Säurechlorid um Phenol dargestellt, bildet kleine, schwer lösliche Schüppchen (aus Holzgeist) vom Schmelzpunkt 191°. Kaum löslich in kaltem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 250 bis 300 Thln. siedendem Alkohol (344).

c-Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$ (343, 344), ist nicht durch direkte Reduction des Terephtalsäure zu erhalten. Sie bildet sich hei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Dibromhexahydrosäuren, sowie durch Verseifung des α- und β-Tetrahydroterephtalsäuredibromids mit alkoholischem Kali.

Darstellung. 1. Aus Dibromhexahydroterephtalsäuremethylester. Derselbe wird fein gepulvert mit 4—5 Thln. frisch bereitetem alkoholischen Kali (1:2) zusammengerieben und in einem Kolben über Nacht stehen gelassen; darauf auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt, eine

bromfreie Säure liefert. Dann löst man die Masse in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, verjagt den Alkohol und filtrirt die ausgeschiedene Säure ab.

2. Aus Tetrahydroterephtalsäuredibromid. Dasselbe wird in der Kälte mit alkoholischem Kali behandelt. Von der gleichzeitig in geringer Menge entstehenden Terephtalsäure trennt man sie durch Ueberführung ins Barytsalz, das in heissem Wasser leicht löslich ist.

Die Säure bildet kleine, körnige Krystalle (aus Wasser); sie löst sich in 19000 Thln. kaltem Wasser. Sodahaltige Permanganatlösung oxydirt momentan zu Terephtalsäure. Natriumamalgam reducirt leicht zu Tetrahydrosäure. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie langsam in die b-Dihydrosäure über.

Charakteristisch ist das Baryumsalz, das in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und aus dieser Lösung beim Erkalten in glänzenden Krystallen von Stecknadelkopfgrösse auskrystallisirt; über Schwefelsäure entstehen grosse Krystalle.

Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, durch Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol erhalten, stellt monosymmetrische, grosse Krystalle vom Schmp. 85° dar. Brom erzeugt daraus ein in dünnen Tafeln krystallisirendes Dibromid vom Schmp. 64°. Durch Behandeln desselben mit alkoholischem Kali werden 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten und Terephtalsäure gebildet. Zinkstaub und Eisessig wirken bromentziehend und dann reducirend.

Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Phenol auf das Chlorid der Säure gewonnen. Er bildet grosse Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 175°. Schwer löslich in Alkohol (leichter in heissem), Aether, Ligroïn und Chloroform.

Tetrahydroterephtalsäuren, $C_6H_8(COOH)_2$, sind drei bekannt.

Tetrahydroterephtalsäure, $C_6H_4 \cdot H_4(CO_2H)_2$.

Darstellung (342). 10 Grm. Terephtalsäureester werden mit einem Gemisch von 25 Grm. Natronlauge vom spec. Gew. 1·22 und 75 Grm. Wasser in einem Rundkolben erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten und der Holzgeist verjagt ist. Dann wird Natriumamalgam eingetragen in Portionen von 50 Grm. bis zu einem Verbrauch von 400 Grm., während der Inhalt des mit Rückflusskühler versehenen Kolbens zum Sieden erhitzt wird. In 3—4 Stunden ist die Reduction beendet. Man trennt vom Quecksilber, neutralisirt mit Salzsäure, filtrirt und säuert die warme Lösung an, worauf die Tetrahydrosäure als körnig-krystallinischer Niederschlag sich abscheidet.

Zur Entfernung kleiner Mengen mit entstandener p-Toluylsäure wird das Rohprodukt mit Holzgeist und Salzsäure ätherificirt, das Produkt bis zum Verschwinden des fenchelähnlichen Geruchs des Toluylsäureesters mit Wasserdampf behandelt und der zurückbleibende, umkrystallisirte Ester verseift.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in kurzen, dicken Prismen; sie löst sich in etwa 4066 Thln. Wasser von 16·5° und in etwa 120 Thln. Wasser von 100° Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimirt. Permanganat oxydirt momentan zu Oxalsäure (344).

Salze. Barytsalz, $C_8H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ (durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten); $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure krystallisirt). In Wasser ziemlich schwer löslich; verwittert an der Luft.

Kalksalz bildet spiessige Krystalle.

Silbersalz ist ein amorpher, weisser Niederschlag.

Dibromid, $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$, aus dem Säurechlorid und Brom dargestellt, ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Beim Kochen mit wässrigem Kali entsteht Dihydrosäure, beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub Tetrahydrosäure. Behandelt man das Dibromid mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme, bis alles Brom ausgeschieden und dampft dann nach Entfernung des ge-

lösten Silbers mit Salzsäure ein, so erhält man ein Gemisch einer sehr leicht löslichen mit schwerer löslichen Säuren. Erhitzt man die erstere mit Brom im Rohre auf 200°, so erhält man Tetrabrombrenzcatechin (Schmp. 187°).

Hydrobromid, $C_8H_{11}BrO_4$. Die Tetrahydrosäure nimmt bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei 100° dagegen leicht Bromwasserstoff auf. Es entsteht das Hydrobromid (neben einem in Wasser leicht löslichen Hydrobromid, das in der Mutterlauge bleibt) in würfelähnlichen Krystallkörnern, die in Wasser und Aether löslich sind. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht Tetra-, bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub Hexa-Hydrosäure.

Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser wird unter Kohlensäureentwicklung Bromsilber ausgeschieden.

Das Hydrobromid bildet bei der Behandlung mit Holzgeist und Chlorwasserstoff einen leicht krystallisirenden Methylester vom Schmp. 94—95°.

Dimethylester, $C_6H_8(CO_2CH_3)_2$, bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 39°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Verbindet sich leichter als die Säure mit Brom und Bromwasserstoff.

Diphenylester, $C_6H_8(CO_2C_6H_5)_2$, bildet Tafeln vom Schmp. 145°. Er löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn nur mässig in der Kälte, leicht aber beim Erwärmen auf. Er bildet ein bei 127° schmelzendes Hydrobromid (344).

α-Tetrahydroterephtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)$ (Fumaroïde Tetrahydroterephtalsäure) (343, 344), entsteht neben der β-Tetrahydroterephtalsäure bei der Reduction von a- und c-Dihydroterephtalsäure mit Zinkstaub und Eisessig bezw. Natriumamalgam, sowie von Dibromhexahydrosäure mit Zinkstaub und Eisessig.

Darstellung. c-Dihydrosäure wird in schwach alkalischer Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und in der Kälte und im Kohlensäurestrom auf einmal mit der nöthigen Menge Natriumamalgam versetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reduction beendet. Man säuert dann schwach an, filtrirt und versetzt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Hat man bei der Reduction etwa die 12 fache Menge der Säure an Wasser angewendet, so scheidet sich beim Stehen über Nacht der grösste Teil der α-Säure als körnig-krystallinischer Niederschlag ab. Zur Trennung des Gemisches von α- und β-Säure, welches sich in der Mutterlauge befindet, wird dieselbe mit Aether extrahirt; der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgezogen, zur Trockne verdampft, wieder mit kaltem Wasser ausgezogen, bis sich die Masse gleichmässig in kaltem Wasser löst. Die so schliesslich gewonnene, leicht lösliche Säure ist die β-Säure.

α-Tetrahydroterephtalsäure bildet körnige, rhomboëderähnliche Krystalle, die bei ca. 220° schmelzen. Sie löst sich in 588 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und sehr leicht in heissem Wasser. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht Bernsteinsäure; mit Ferricyankalium auf dem Wasserbade in alkalischer Lösung Terephtalsäure. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) entsteht Hexahydroterephtalsäure.

Salze. Barytsalz ist krystallinisch und leicht löslich.

Das Cadmiumsalz bildet Blättchen, die sich in 90 Thln. Wasser lösen.

Das Silbersalz bildet feine Nadeln.

Das Amid, durch Behandeln der Ligroïnlösung des Säurechlorids mit ätherischer Ammoniaklösung erhalten, stellt feine Nädelchen dar.

Dimethylester kann durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl, sowie der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt werden. Er bildet Tafeln oder Prismen, die bei 3° schmelzen. Er verbindet sich mit Brom zu 3 isomeren Dibromiden.

Erstes Bromid. Die ätherische Lösung des Reactionsproduktes wird mit schwefliger Säure entfärbt und mit Sodalösung gewaschen, darauf das gleiche Volum Ligroïn zugefügt und

das trübe gewordene Gemenge mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtriren und Abdunsten hinterbleibt eine von Krystallen durchsetzte halbfeste Masse. Man löst in wenig heissem Methylalkohol und lässt langsam erkalten. Es scheiden sich schöne, lange, spitze Nadeln ab, die bei 171° schmelzen und in Methylalkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Ligroïn löslich sind.

Zweites Bromid. Man lässt die methylalkoholischen Mutterlaugen des vorigen bei niederer Temperatur langsam verdunsten; es entstehen wasserhelle Krystalle vom Schmp. 51°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln viel löslicher sind als die vorige Modification.

Drittes Bromid wird erhalten, wenn man das Rohprodukt in dem gleichen bis doppelten Volum Aceton löst und stark abkühlt. — Krystalle vom Schmp. 94°.

Diphenylester. Krystalle. Schmp. 107° (?).

Dibenzylester. Krystalldrusen. Schmp. 48°.

β-Tetrahydroterephtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$ (maleïnoïde Tetrahydroterephtalsäure), ist in heissem Wasser in jedem Verhältniss, in kaltem Wasser in 37 Thln. löslich. Die concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse; beim langsamen Verdunsten scheidet sich die Säure in bergkrystallähnlichen Formen ab. Schmp. 150—155°. Verhält sich in chemischer Beziehung genau wie die α-Säure. Sie addirt Brom unter Bildung von Dibromhexahydrosäure.

Salze. Das Barytsalz trocknet zu einem Gummi ein; das Cadmiumsalz ebenfalls; das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag. Der Methylester ist flüssig; ebenso das Bromid desselben, welches nach dem Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig und darauf folgendem Verseifen die ursprüngliche Säure regenerirt.

Hexahydroterephtalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, ist in 2 isomeren Modificationen bekannt.

α-Hexahydroterephtalsäure, $C_6H_4 \cdot H_6(CO_2H)_2$ (Fumaroïde Hexahydroterephtalsäure), entsteht aus α-Tetrahydroterephtalsäure durch Reduction mit Natriumamalgam oder leichter mit Jodwasserstoffsäure (341, 342, 343, 344).

Darstellung. Das Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure wird auf dem Wasserbade mit der fünffachen Menge Eisessig allmählich erwärmt und Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt, bis die Säure vollständig gelöst ist. Darauf wird aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen und die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle gesammelt. Zur Gewinnung der in der Mutterlauge und dem Zinkstaub zurückbleibenden nicht unbeträchtlichen Mengen Säure wird der Zinkstaub mit Wasser und etwas Schwefelsäure ausgekocht, und die resultirende Flüssigkeit zusammen mit der Eisessiglösung auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Zuletzt fügt man dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft ab, bis der Geruch nach Essigsäure fast verschwunden ist und nimmt die Masse mit Wasser auf, welches die Hexahydrosäure ungelöst zurücklässt.

Zur Reinigung wird die Säure mit Natronlauge gekocht, um etwa unverändert gebliebenes Hydrobromid zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt, filtrirt, mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und schliesslich mit Schwefeldioxydlösung und verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist dann die Säure rein.

Die Säure scheidet sich beim Erkalten einer wässrigen Lösung in salmiakähnlich gruppirten Prismen, beim Einkochen in isolirten, gut ausgebildeten, aber kleinen Krystallen ab, die gegen 300° schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich in 75 Thln. siedendem und in 1162 Thln. Wasser von 16·5°; sie löst sich leicht in Alkohol und in Aceton, schwer in Aether.

Salze. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, ebenso das Barytsalz, während das Kalksalz schwerer löslich ist und sich beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in der Kälte in langen Prismen, in der Wärme in bergkrystallähnlichen, gut ausgebildeten Krystallen abscheidet.

Kupfer-, Blei-, Silber-Salz sind schwer lösliche Niederschläge.

Dimethylester, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, wird in gewöhnlicher Weise aus dem Säurechlorid und Holzgeist dargestellt. Er krystallisirt aus Wasser in gestreiften Prismen, welche eine Länge von 6 Centim. erreichen. Er ist flüchtig mit Wasserdämpfen und besitzt einen schwachen Geruch. Er ist in etwa 200 Thln. heissem Wasser löslich.

Diphenylester, $C_6H_{10}(CO_2C_6H_5)_2$, bildet sehr schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 151°, die sich schwer in Ligroïn, Alkohol und Aether lösen.

Brom-α-hexahydroterephtalsäure, $C_6H_9Br(CO_2H)_2$, entsteht bei 5stündigem Erhitzen der Säure mit 2¼ Atomen Brom im Wasserbade neben Dibrom-α-Säure; daneben bleibt ein Theil Hexahydrosäure unangegriffen. [Ueber die Trennung dieser Säuren von einander s. die Originalabhandlung (345)]. — Die Säure bildet kleine körnige Krystalle.

Dimethylester, $C_6H_9Br(COOCH_3)_2$, bildet grosse, compacte, gut ausgebildete, monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 70—71°.

Dibromhexahydroterephtalsäure, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$, entsteht beim Behandeln des Säurechlorids mit Brom.

Darstellung. Eine abgewogene Menge — 2 bis 3 Grm. — Säure wird mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, und das so erhaltene Gemisch des Säurechlorids mit Phosphoroxychlorid mit der berechneten Menge Brom in Einschmelzröhren 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren wird der aus dem krystallisirten Säurechloride und Phosphoroxychlorid bestehende Inhalt in Wasser gebracht, wobei sich nur das letztere löst. Die Säurechloride werden mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs geschmolzene Masse fest geworden ist.

Das Produkt besteht aus Dibrom-α-Hexahydrosäure und Dibrom-β-Hexahydrosäure (s. u.), deren verschiedene Löslichkeit in Wasser ihre Trennung leicht macht.

Die Dibrom-α-Hexahydroterephtalsäure ist ein körnig-krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, auch von heissem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird; sie ist dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natriumamalgam oder Eisessig und Zinkstaub behandelt, liefert sie α- und β-Hexahydrosäure; mit alkoholischem Kali c-Dihydroterephtalsäure. Permanganat wirkt auf die in Soda gelöste Säure nicht ein.

Der Dimethylester, $C_6H_8Br_2(CO_2CH_3)_2$, bildet ziemlich grosse, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 150°.

β-Hexahydroterephtalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (Maleïnoïde Hexahydroterephtalsäure) kann erhalten werden durch Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure, bezw. durch Substitution von Brom in die α-Hexahydrosäure und Reduction der entstandenen Produkte mittelst Zinkstaub und Eisessig.

Darstellung. Das leicht lösliche Hydrobromid wird in gewöhnlicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, die Essigsäure unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure vollständig verjagt, und die in Wasser gelöste Masse nach dem Sättigen mit Kochsalz so lange mit Aether extrahirt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Dann wird der Aether mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und die alkalische Lösung zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Hydrobromids gekocht, wodurch dieses in Tetrahydrosäure verwandelt wird. Zur Zerstörung des letzteren wird die Flüssigkeit neutralisirt, mit Soda und Permanganat behandelt und schliesslich mit Aether ausgezogen. Zur Entfernung kleiner Mengen α-Säure wird mit Chloroform aufgenommen, worin diese unlöslich ist. Beim Verdunsten des Chloroforms erhält man die β-Hexahydrosäure in blumenkohlähnlichen Formen.

Die Säure bildet Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 161—162°; sie löst sich äusserst leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser; ist ferner in Alkohol,

Aether und Chloroform leicht löslich. Bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° geht sie in die α-Hexahydrosäure über.

Die Salze zeigen eine grössere Löslichkeit und geringere Neigung zum Krystallisiren als die der α-Säure. So konnte weder das Barytsalz noch der Methylester krystallisirt erhalten werden.

Monobrom-β-hexahydroterephtalsäure, $C_6H_9Br(CO_2H)_2$ (Darstellung s. o.), ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, mit der sie sich aus der wässrigen Lösung ausscheidet. Sie bildet kurze, spiessförmige Krystalle, die gegen 205° schmelzen. Sie bildet ein Anilid, das aus Alkohol, Eisessig und Aceton in haarfeinen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Dibrom-β-Hexahydroterephtalsäure, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$ (Darstellung (s. o.), bildet feine Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich sind. Gegenwart von Salzen verringert die Löslichkeit bedeutend, so dass man sie mit Kochsalz z. B. aus den verdünntesten Lösungen abscheiden kann. In Alkohol, Aether und Aceton ist sie sehr leicht löslich. Mit alkoholischem Kali liefert sie c-Dihydrosäure, mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemenge der beiden Hexahydrosäuren. Die Säure bildet ein bei 200° unter Zersetzung schmelzendes Anilid.

Der Dimethylester, $C_6H_8Br_2(CO_2CH_3)_2$, bildet feine Nadeln (aus Ligroïn), die bei 68° schmelzen. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroïn etwas schwieriger löslich.

Halogensubstitutionsprodukte der Terephtalsäure.

Chlorterephtalsäure, $C_6H_3Cl(COOH)_2$ (277), entsteht bei der Einwirkung von Amidoterephtalsäure auf concentrirte Salzsäure und Kupferchlorür bei Gegenwart von Natriumnitrit.

Darstellung. Zu einem innigen Gemenge von 1 Thl. Amidoterephtalsäure, 1·2 Thln. concentrirter Salzsäure und 3 Thln. Kupferchlorür lässt man unter Erwärmen und Schütteln 0·4 Thle. Natriumnitrit zufliessen. Die Chlorterephtalsäure fällt dabei als gelblich-weisser Niederschlag.

Krystalle, die oberhalb 300° schmelzen, in viel heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind.

Silbersalz, $C_8H_3ClO_2Ag_2$, ist ein weisser Niederschlag, der sich am Lichte etwas bräunt.

Methylester, $C_8H_3ClO_2(CH_3)_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure. — Seideglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmp. 60°.

Aethylester, $C_8H_3ClO_2(C_2H_5)_2$, ist ein Oel.

Chlorterephtalylchlorid, $C_6H_3Cl(COCl_2)_2$, ist flüssig. Siedep. über 300°.

Clorterephtalsäureamid, $C_6H_3Cl(CONH_2)_2$, entsteht aus dem Chlorid und Ammoncarbonat. — Weisse Krusten (aus verdünntem Alkohol.) Schmelzpunkt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser.

Dichlorterephtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, entsteht aus der p-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$ (s. u.), unter dem Einfluss oxydirender Agentien wie verdünnter Salpetersäure (278, 279). — Die Säure krystallisirt gut, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt nach der Reinigung durch Sublimation bei 305—306° (279, 280).

Salze. Silbersalz, $C_6H_2Cl_2(CO_2Ag)_2$ (bei 110°), wird durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitratlösung als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der am Lichte rosafarben wird, dargestellt.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl_2 \cdot (C_2O_4Ba) + 4H_2O$, wird durch Neutralisation der wässrigen Säure mit Baryumcarbonat gewonnen; bildet schwach rosarothe, krystallinische Krusten (aus Wasser); feine Nädelchen (aus Wasser durch Alkohol gefällt); ist in Wasser leicht löslich.

Methylester, $C_6H_2Cl_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, wird durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure durch Chlorwasserstoff dargestellt, bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 131—132°.

Mononitro-p-Dichlorterephtalsäure, $C_6H(NO_2)Cl_2(CO_2H)_2$, entsteht (als Hauptprodukt) bei der Reaction zwischen Dichlordihydroterephtalsäure und Salpetersäure. — Sie bildet schwach gelbe, blumenkohlartig aneinander gereihte Nädelchen (aus Wasser), die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen wird sie gegen 180° intensiv gelb, gegen 205° braunschwarz und schmilzt bei 225—226° unter Verkohlung und Gasentwicklung. Durch Zinn und Salzsäure geht sie in die entsprechende Amidosäure über.

Salze. Ammonsalz, $C_6H(NO_2)Cl_2(CO_2 \cdot NH_4)_2$ (bei 100°), bildet wollige Nädelchen von rothoranger Farbe, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Calciumsalz, $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca + 3H_2O$, aus dem vorigen durch Fällen mit Chlorcalcium erhalten, stellt dichte, rothorange Nädelchen (aus Wasser) dar; es ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich.

Methylester, $C_6H(NO_2)Cl_2(CO_2CH_3)_2$, bildet kleine, farblose, glänzende Blättchen (aus Methylalkohol), die bei 207—208° schmelzen (bei langsamem Erhitzen tritt oberhalb 180° theilweise Zersetzung ein).

p-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_8H_6Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2(CO_2H)_2$ (278, 279), entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinyloberbernsteinsäureester.

Darstellung. 1 Mol. Succinyloberbernsteinsäureester werden mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid gemischt, und die Masse am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat; das ist nach etwa 2 Stunden der Fall. Aus dem flüssigen Reactionsprodukt entfernt man durch Destillation den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und des überschüssigen Pentachlorids und saugt darauf durch die im Oelbade auf 140° erwärmte Masse anhaltend trockne Luft. Das restirende, bräunlich gelbe Oel wird darauf in wenig Eiswasser gegossen, die Zersetzung durch allmählich bis zur Siedehitze gesteigerte Erwärmung unterstützt, und die sich ausscheidende feste Verbindung wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die sich ausscheidenden Krystalle werden abgepresst, und aus Wasser, schliesslich aus sehr verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet blendend weisse Blättchen; sie bräunt sich bei 210° und schmilzt bei 272—273°; sie ist sublimirbar und löst sich leicht in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether und Aceton; schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; von Sodalösung wird sie leicht aufgenommen und daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Durch alkalische Chamäleonlösung tritt sofortige Oxydation ein.

Salze. Baryumsalz, $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet kleine, blassrosafarbene Prismen und ist, einmal abgeschieden, auch in kochendem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz, $C_6H_4Cl_2C_2O_4Ca + 4H_2O$, ist ein in Wasser fast unlöslicher, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_6H_4Cl_2(CO_2Ag)_2$ (bei 100°), bildet kleine, asbestähnliche Nädelchen, die sehr lichtbeständig und in Wasser unlöslich sind.

Saures Natriumsalz, $C_6H_4Cl_2<^{COOH}_{COO \cdot Na} + 3H_2O$, bildet fast farblose, zweigartig gruppirte Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Methylester, $C_6H_4Cl_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der bei 100° getrockneten Säure erhalten. — Er bildet fächerartig aneinander gereihte, dünne Täfelchen (aus Holzgeist), monosymmetrische Tafeln (aus Essigester), vom Schmp. 109—110°; ist destillirbar und ist mit blauer Fluorescenz leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Aethylester, $C_6H_4Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$, bildet kleine, farblose Prismen (aus heissem, verdünntem Alkohol) vom Schmp. 70—71°. — Darstellung und Eigenschaften wie beim Methylester.

Bromterephtalsäure, $C_6H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O$ (347), entsteht durch Oxydation von Brom-p-toluylsäure, $C_6H_3Br(CH_3)CO_2H$, mittelst Permanganat; sowie beim Kochen von Bromcymol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3. — Sie bildet mikroskopische Nadeln vom Schmp. 304—305°; ist fast unlöslich in kaltem Wasser (1000 Thle. von 24° lösen 1·1—1·8 Thle.) und Aether, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; nicht löslich in Benzol. Beim Schmelzen mit Natron zerfällt sie in Oxyterephtalsaure, Phenol, Bromwasserstoff und Kohlendioxyd.

Salze. Silbersalz, $C_8H_3BrO_4Ag_2$, bildet weisse, unlösliche Flocken.

Kaliumsalz bildet seideglänzende Nadeln.

Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag.

Das Bleisalz ist eine weisse flockige Fällung.

Methylester, $C_8H_3BrO_4(CH_3)_2$, wird aus dem Chlorid der Säure (s. unten) und Methylalkohol dargestellt. Er bildet concentrisch grùppirte Nädelchen vom Schmp. 42°; der Siedep. liegt über 300°.

Das Chlorid, $C_6H_3Br(COCl)_2$, bildet ein farbloses Oel vom Siedep. 304.5 bis 305·5° (corr.), das vom Wasser langsam zersetzt wird.

Bromterephtalsäureamid, $C_6H_3Br(CONH_2)_2$, bildet Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 270° schmelzen und in Alkohol und Aether unlöslich sind.

p-Dibromterephtalsäure, $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2(CO_2H:Br:CO_2H:Br = 1:3:4:6)$, entsteht bei der Oxydation von Dibrom-p-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (281); sowie von Dibromcymol mit verdünnter Salpetersäure (282).

Sie bildet glänzende Blättchen (aus Eisessig); schmilzt nicht bis 320°, ist wenig löslich in heissem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Beim Glühen zerfällt sie in Kohlendioxyd und p-Dibrombenzol.

Salze. Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich.

Silbersalz, $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ag_2 + 2H_2O$, ist ein Niederschlag.

Das Baryumsalz, $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ba + 2H_2O$, bildet kleine Nadeln (aus Alkohol), die bei 150° noch $1H_2O$ zurückhalten (282); mikroskopische Nadeln mit $5H_2O$ (aus Wasser) (281).

Calciumsalz, $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ca + 4H_2O$, bildet mikroskopische Nadeln.

Der Diäthylester, $C_8H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$, bildet perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol); schmilzt bei 121° und siedet bei 335° (281).

p-Dibromterephtalsäurechlorid, $C_8H_2BrCl_2O_2 = C_6H_2Br_2(COCl)_2$, bildet grosse, glänzende Prismen (aus Aether), die bei 80—81° schmelzen und in Benzol und in Ligroïn fast unlöslich sind (283).

p-Dibromterephtalsäureamid, $C_8H_6Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2(CONH_2)_2$, bildet kleine, feine Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), die, ohne zu schmelzen, gegen 300° verkohlen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Cyanterephtalsäure, $C_9H_5NO_4 = CN \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

Darstellung. Man leitet einen kräftigen Strom salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Thl. Amidoterephtalsäure und 1 Thl. concentrirter Salzsäure und trägt die Masse allmählich in eine siedende Lösung von Cyankalium-Kupfervitriol (dargestellt durch Eintragen von 10 Thln. Cyankalium in die heisse Lösung von 6 Grm. Kupfervitriol in 50 Grm. Wasser) ein. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus.

Sie bildet eine gelbe, amorphe Masse, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Trimellithsäure (277).

Nitroterephtalsäure, $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, entsteht durch Nitrirung von Terephtalsäure mit Salpetersäure (284).

Darstellung. In ein Gemisch von 15 Grm. abgeblasener, rauchender Salpetersäure und 22·5 Grm. krystallisirter Pyroschwefelsäure trägt man allmählich 2 Grm. Terephtalsäure ein, erwärmt bis zur völligen Lösung und fällt mit Wasser (cf. 296).

Sie bildet blumenkohlartige Massen (aus heissem Wasser), schmilzt bei 270° und ist in heissem Alkohol und heissem Wasser leicht löslich (14).

Salze. Das Silbersalz, $C_8H_3NO_6 \cdot Ag_2$, ist ein Pulver.

Der Dimethylester, $C_6H_3(NO_2)(CO_2CH_3)_2$, bildet Prismen (aus Aether) vom Schmelzpunkt 70° (277).

Nitroterephtalsäureamid, $C_8H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(CONH_2)_2$, entsteht durch Nitriren von Terephtalsäureamid (14). Es bildet Prismen.

Amidoterephtalsäure, $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von Nitroterephtalsäure mittelst Zinn und Salzsäure. — Sie bildet citronengelbe, dünne Prismen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen; sie löst sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; die Lösungen in Wasser und in Basen zeigen starke Fluorescenz (14, 284).

Dimethylester, $C_6H_3(NH_2)(CO \cdot OCH_3)_2$, entsteht aus Silbersalz und Jodmethyl, sowie durch Reduction von Nitrophtalsäuredimethylester (277). — Er bildet Krystalle (aus Aether) vom Schmp 126°; bildet ein

Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl$, das in Nadeln krystallisirt und an Wasser sofort alle Salzsäure abgiebt. — Das

Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NO_4HCl)_2PtCl_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

p-Diamidoterephtalsäure, $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2)_2C_6H_2 \cdot (CO_2H)_2(CO_2H:NH_2:CO_2H:NH_2 = 1:2:4:5)$, ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Diäthylester, $C_{12}H_{16}N_2O_4 = (NH_2)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

Darstellung. Eine Lösung von 1 Thl. Diimidosuccinylbernsteinsäurediäthylester in 20 Thln. Vitriolöl wird mit 1 Mol. Brom versetzt, $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2 + Br_2 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 2HBr$. — Nach einer halben Stunde wird das freie Brom durch einen Luftstrom entfernt und die Lösung auf schwefeldioxydhaltiges Eis gegossen. Das gefällte Sulfat liefert dann mit Natriumacetat den freien Diamidoterephtalsäureester.

Derselbe bildet chromrothe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 168°, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Er verbindet sich mit Säuren, wird durch Alkalien leicht verseift und durch salpetrige Säure in p-Dioxyterephtalsäure übergeführt (286).

Dithioterephtalsäure, $C_8H_6S_2O_2 = C_6H_4(CO \cdot SH)_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Terephtalsäurediphenylester (234). — Sie ist amorph, unzersetzt nicht flüchtig und in Alkohol sehr schwer löslich.

Dithioterephtalamid, $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS \cdot NH_2)_2$ (237), entsteht beim Sättigen einer Lösung von Terephtalnitril in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das bei 263° schmilzt indessen schon vorher theilweise in Schwefelwasserstoff und Terephtalsäurenitril, zerfällt. Es ist nicht löslich in Alkohol.

Sulfoterephtalsäure, $C_8H_6SO_7 = C_6H_3(HSO_3)(CO_2H)_2$, entsteht beim Erhitzen von Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (287) oder besser auf 250–260° (288); sowie durch Oxydation von Sulfo-p-toluylsäure, Paratolylsulfaminsäure oder p-Xylolsulfonsäure mit Kaliumpermanganat (289).

Sie bildet eine hygroskopische Masse, deren Salze leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind. Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Natriumformiat Terephtalsäure.

Salze. Saures Kaliumsalz, $K \cdot C_8H_5SO_7 + H_2O$ oder $+\frac{1}{2}H_2O$ (290), bildet Tafeln oder Nadeln, die sehr schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind.

Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_8H_3SO_7 + H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Warzen.

Das Silbersalz, $C_8H_4SO_7 \cdot Ag_2$, bildet Krusten.

Das Baryumsalz, $C_8H_4SO_7 \cdot Ba + H_2O (+ 1\frac{1}{2}H_2O)$, wird durch Fällung erhalten und geht durch Auflösen in Salzsäure über in das Salz $(C_8H_5SO_4)_2Ba + 5H_2O$.

$Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich ist.

Calciumsalz, $C_8H_4SO_7Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein Pulver.

Bleisalz, $C_8H_4SO_7 \cdot Pb + 2H_2O$.

Sulfoterephtalsäureamid (288, 289), entsteht aus dem Chlorid und Ammoniak und bildet Nadeln (aus Eisessig), die oberhalb 300° unter Schwärzung schmelzen.

Sulfaminterephtalsäure, $C_8H_7NSO_6 = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid mit alkalischer Ferricyankaliumlösung (291).

Darstellung. Je 10 Grm. p-Xylolsulfonsäureamid werden 5 Stunden lang mit 250 Grm. Ferricyankalium und 100 Grm. Kali in 1 Liter Wasser gekocht; man filtrirt dann, fällt durch wenig Schwefelsäure unangegriffenes Xylolsulfamid und dampft zur Krystallisation ein. Dann säuert man mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Aether aus und bindet die in denselben übergegangene Säure an Baryt. Das Baryumsalz wird mit starkem Alkohol ausgekocht, in Wasser gelöst, durch Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die Säure bildet feine Nadeln (aus Wasser), die bei starkem Erhitzen unter Zersetzung schmilzt; sie ist leicht löslich in Wasser und geht durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure völlig in Sulfoterephtalsäure über.

Salze. Das Kaliumsalz, $K \cdot C_8H_6NSO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln.

Das Baryumsalz, $Ba \cdot C_8H_5NSO_6 + H_2O$, krystallisirt in Warzen.

Terephtalsulfamid, $C_8H_5NSO_5 = CO_2H \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} \right\rangle NH$, entsteht durch Oxydation von sulfaminterephtalsaurem Kalium mit Kaliumpermanganat (289, 291). — Es bildet kurze, dünne Prismen (aus Aether) vom Schmp. 297 bis 299° und ist in Aether schwer, in kaltem Wasser mässig löslich. Es wird durch Silbernitrat gefällt (Unterschied von Sulfaminterephtalsäure).

Salze. Das Kaliumsalz, $K \cdot C_8H_4NSO_5 + H_2O$, bildet kurze, dicke Prismen; es verliert bei 240° 1 Mol. Wasser.

Das Baryumsalz, $Ba \cdot C_8H_3NSO_5 + 3H_2O$, bildet in Wasser sehr schwer lösliche Schuppen.

Azoxyterephtalsäure (348), $C_6H_3(CO_2H)_2N \underset{\diagdown O \diagup}{—} N \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (1:2:4), entsteht aus Azoxyterephtalaldehydsäure durch Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat. — Gelbliche, mikroskopische Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die ätherische Lösung zeigt schwache bläuliche Fluorescenz. Zersetzt sich zwischen 250—280°.

Die Alkalisalze sind schwach gelblich; das Ammonsalz krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, langen Prismen.

Hydrazoterephtalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (348), entsteht aus der vorigen durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. — Weisses, krystallinisches Pulver; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ausserordentlich leicht oxydirbar.

Azoterephtalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2N_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, wird durch Behandeln der vorigen Säure in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade dargestellt; ferner kann sie durch Reduction von Nitroterephtalsäure

in alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam erhalten werden. — Gelbe Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, über 200° zersetzen. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Azoxyterephtalaldehydsäure, $\frac{HOOC}{HOC}C_6H_3 \cdot N \underset{\diagdown O \diagup}{—} N \cdot C_6H_3\frac{COOH}{COH}$.

Darstellung. Man suspendirt fein gepulverten Nitroterephtalaldehyd in 10 Thln. Wasser, kühlt mit Eis und fügt tropfenweise eine kalt gesättigte Cyankaliumlösung hinzu, bis sich der Aldehyd mit tief rother Farbe gelöst hat; man giesst in verdünnte Schwefelsäure, wobei die Säure ausfällt. Man befreit sie durch Aufnehmen mit Aether und Ligroïn von rothen Harzen und krystallisirt aus Aether und Ligroïn um. — Sie bildet dann fast farblose Nadeln, die sich bei 240° bräunen und bei 280° zersetzen, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Ligroïn, fast nicht in Wasser löslich sind.

Die Säure bildet mit Phenylhydrazin ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Phenylhydrazid.

Benzoylterephtalsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation von Benzylcymol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (309); sowie beim Erhitzen von Phenyl-p-Xylylketon mit Salpetersäure (310). — Schmp. oberhalb 290°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist fast unlöslich in Wasser und Toluol. Zink und Salzsäure reduciren zu Benzhydrylterephtalsäure, Natriumamalgam zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_4$.

Salze. Baryumsalz, $Ba \cdot C_{15}H_8O_5 + 5H_2O$, bildet körnige, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Calciumsalz, $CaC_{15}H_8O_5 + H_2O$.

Dimethylester, $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$, bildet Nadeln vom Schmp. 100—101°.

Diäthylester, $C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$, bildet quadratische Prismen vom Schmp. 100—101°.

Benzhydrylterephtalsäure, $C_6H_5CH(OH)C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht — in Form des Anhydrids $C_{15}H_{10}O_4$ — bei der Reduction der Benzoylterephtalsäure durch Zink und Salzsäure (309).

Calciumsalz, $Ca(C_{15}H_9O_4)_2 + 3H_2O$, ist ein körniges Pulver.

Benzylterephtalsäure, $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von Benzoylterephtalsäure mittelst Zink und Salzsäure (309).

Baryumsalz, $C_{15}H_{10}O_4 \cdot Ba$, ist ein in Wasser und Alkohol lösliches Pulver.

Benzyloxyterephtalsäure, $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(COOH)_2$, wird durch Verseifen des Dimethylesters mit methylalkoholischem Kali dargestellt. — Sie bildet feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 230—240°; ist in Wasser fast unlöslich und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction (311).

Dimethylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$, wird dargestellt durch 6stündiges Kochen von 1 Mol. des Natriumsalzes des Oxyterephtalsäuredimethylesters in Alkohol mit 1 Mol. Benzylchlorid. — Es bildet ein farbloses Oel (311).

Homoterephtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Verseifen des p-Cyanbenzylcyanids (337); ferner, neben Propylbenzoësäure, bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol mit verdünnter Salpetersäure (?) (338, cf. 337). — Krystallinisch. Schmp. 285—288°. Löslich in 7 Thln. Alkohol von 30° und in 100 Thln. Wasser von 50°; kaum löslich in Aether und Benzol.

Salze. Silbersalz, $Ag_2C_9H_6O_4$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz ist ein spangrüner Niederschlag.

Homoterephtalsäureamid, $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, entsteht aus p-Cyanbenzylcyanid beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure (337). —

Warzenförmige, kleine Krystalle. Schmp. 235°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in starker Salzsäure.

Homoterephtalaminsäure, $COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CONH_2$, entsteht aus ω-Cyanparatoluylsäure und concentrirter Schwefelsäure. — Schmp. 261°. Schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und heissem Wasser (337).

Homoterephtalisoaminsäure, $CONH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2COOH$, entsteht aus p-Cyanphenylessigsäure und concentrirter Schwefelsäure. — Schmp. 229°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Salze. Silbersalz ist ein farbloser, kleinkrystallinischer Niederschlag, $C_9H_8AgNO_3$ (337).

AHRENS.

Pinakone.*) Den ersten in die Klasse der Pinakone gehörigen Körper erhielt FITTIG (Ann. 110, pag. 25) durch Behandlung des Acetons mit Natrium. Der hierbei sich abspielende Process wurde von FRIEDEL (Ann. 124, pag. 329) richtig in der Weise gedeutet, dass zwei Moleküle Aceton unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff zusammentreten:

$$2C_3H_6O + 2H = C_6H_{14}O_2.$$

STÄDELER (Ann. 111, pag. 279) ertheilte jenem FITTIG'schen Körper wegen seiner Eigenschaft, im krystallwasserhaltigen Zustand sehr leicht in grossen Tafeln zu krystallisiren den Namen Pinakon (von πίναξ, Tafel) und hiernach hat die ganze Klasse von Körpern, welche durch Zusammentritt zweier Ketonmoleküle unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstehen, den Namen Pinakone erhalten.

Der Bildungsvorgang der Pinakone lässt sich allgemein durch folgende Gleichung wiedergeben, in welchen die Zeichen R gleiche oder ungleiche beliebige Radikale bedeuten:

$$\begin{array}{l} {R \atop R}\!>\!CO + H \\ {R \atop R}\!>\!CO + H \end{array} = \begin{array}{l} {R \atop R}\!>\!C(OH) \\ \quad\;\; | \\ {R \atop R}\!>\!C(OH) \end{array},$$

z. B.

$$2\,{CH_3 \atop CH_3}\!>\!CO + 2H = {CH_3 \atop CH_3}\!>\!\underset{OH}{C} - \underset{OH}{C}\!<\!{CH_3 \atop CH_3},$$

$$2\,{CH_3 \atop C_2H_5}\!>\!CO + 2H = {CH_3 \atop C_2H_5}\!>\!\underset{OH}{C} - \underset{OH}{C}\!<\!{CH_3 \atop C_2H_5}.$$

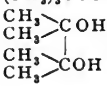
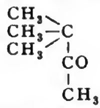
Die Pinakone sind demnach als Abkömmlinge des Aethylenalkohols, $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$, aufzufassen.

*) 1) LAWRINOWITSCH, Ann. 185, pag. 123. 2) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 1581. 3) FRIEDEL, Jahresber. 1869, pag. 513. 4) SCHRAMM, Ber. 16, pag. 1584. 5) OECHSNER, Bull. soc. chim. 25, pag. 7. 6) FRIEDEL u. SILVA, Jahresber. 1873, pag. 340. 7) WISLICENUS, Ann. 219, pag. 307. 8) KURTZ, Ann. 161, pag. 215. 9) ROHN, Ann. 190, pag. 309; PURDIE, Jahresber. 1881, pag. 351. 10) LINNEMANN, Ann. Suppl. 3, pag. 268. 11) ZININ, Ann. 123, pag. 125. 12) FITTIG u. AMMANN, Ann. 168, pag. 67. 12a) Vergl. Ann. 128, pag. 301; CLAUS, Ann. 137, pag. 92. 13) VAN'T HOFF, La chimie dans l'espace. 14) ZINCKE, Ann. 198, pag. 191. 15) PAAL, Ber. 16, pag. 636. 16) PAAL, Ber. 17, pag. 909. 17) ZININ, Zeitschr. f. Ch. 1866, pag. 343. 18) GRIMAUX, Ber. 2, pag. 281. 19) FORST u. ZINCKE, Ann. 182, pag. 246. 20) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 145, pag. 345; 160, pag. 177. 21) BREUER und ZINCKE, Ann. 198, pag. 141. 22) ZINCKE, Ann. 198, pag. 115. 23) WALLACH, Ann. 226, pag. 80. 24) ELBS u. BAUER, Journ. f. prakt. Chem. (2), 34, pag. 345. 25) WALLACH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 25, pag. 262. 26) EMMER-

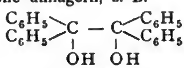
FITTIG (Ann. 114, pag. 57) beobachtete gleichfalls zuerst beim Acetonpinakon ein Verhalten, welches für die ganze Gruppe der Pinakone sehr charakteristisch ist, nämlich, dass dasselbe mit grosser Leichtigkeit Wasser abspaltet und in einen anderen Körper übergeht, den er Pinakolin nannte.

$$\underset{\text{Pinakon}}{C_6H_{14}O_2} = H_2O + \underset{\text{Pinakolin.}}{C_6H_{12}O}$$

BUTLEROW (Ann. 170, pag. 162; 174, pag. 125) wies mit Sicherheit nach, dass bei dem Process der Pinakolinbildung, wenngleich derselbe mit grosser Leichtigkeit schon beim Erwärmen des Pinakons mit verdünnten Säuren erfolgt, eine molekulare Umlagerung stattfindet und dass dem Pinakolin die Formel $(CH_3)_3CCOCH_3$ zukommt, dasselbe demnach zur Klasse der Ketone gehört:

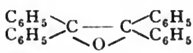
 liefert demnach unter Wasserabspalung  .

ZINCKE's Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass die Ketonbildung bei der Umwandlung von Pinakon in Pinakolin nicht direkt erfolgt, sondern dass durch Abspaltung von Wasser aus den Hydroxylgruppen Anhydride entstehen, die sich in Ketone in zweiter Linie umlagern. Wenigstens gelang es THÖRNER und ZINCKE (33, 34, 36) bei einigen aromatischen Pinakonen solche Anhydride zu isoliren, die sich in Ketone umlagern, z. B.

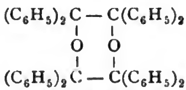


Benzpinakon

liefert zunächst



oder



und dieses Anhydrid — es ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob solche Anhydride im Sinne der ersten oder der zweiten der gegebenen Formeln constituirt sind — lagert sich in das Keton $(C_6H_5)_3CCOC_6H_5$ um. Die ätherartigen Anhydride werden mit dem Namen α-Pinakoline, die Ketone als β-Pinakoline bezeichnet.

LING u. ENGLER, Ber. 4, pag. 147, 6, pag. 1005. 27) BUCHKA, Ber. 10, pag. 1714. 28) THÖRNER u. ZINCKE, Ber. 13, pag. 643. 29) Dieselben, Ber. 11, pag. 1992. 30) SCHMIDT u. FIEBERG, Ber. 6, pag. 498. 31) LINNEMANN, Ann. 133, pag. 26. 32) ZAGUMENNI, Ber. 14, pag. 1402. 33) THÖRNER u. ZINCKE, Ber. 10, pag. 1473. 34) THÖRNER u. ZINCKE, Ber. 11, pag. 65. 35) BEHR, Ber. 5, pag. 970; ENGLER, Ber. 11, pag. 922; JOPP u. RASCHEN, Journ. chim. soc. 49, pag. 479. 36) THÖRNER, Ann. 189, pag. 104. 37) LIMPRICHT u. SCHWANERT, Ann. 155, pag. 61. 38) SAGUMENNY, Ber. 5, pag. 1102. 39) RADZISZEWSKY, Ber. 6, pag. 490. 40) JENA u. LIMPRICHT, Ann. 155, pag. 96. 41) GOLDENBERG, Ann. 174, pag. 332. 42) TIEMANN, Ber. 19, pag. 355. 43) HERZFELD, Ber. 10, pag. 1267. 44) TIEMANN, Ber. 8, pag. 1125. 45) FOSSEK, Monatshefte 3, pag. 622; 4, pag. 663. 45a) Derselbe, Monatshefte 5, pag. 119. 46) K. E. SCHULZE, Ber. 18, pag. 3036. 47) KABLUKOW, Ber. 21, pag. 55, Ref. 48) BLANK, Ann. 248, pag. 5. 49) Vergl. SAGUMENNY, Ber. 7, pag. 1651. 50) Vergl. WEISE, Ann. 248, pag. 34.

Bei der Oxydation der Pinakone werden die Ketone regenerirt; beim Erhitzen zerfallen sie in Keton und sekundären Alkohol:

$$R_2C(OH) \cdot C(OH)R_2 = RCOR + RCH(OH)R.$$

Den aus Ketonen entstehenden Pinakonen schliessen sich Körpern sehr eng an, welche in ganz analoger Weise aus Aldehyden sich bilden. So setzt sich z. B. Benzaldehyd mit Wasserstoff im Sinne der Gleichung um:

$$2C_6H_5COH + 2H = \begin{array}{c} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{array},$$

Ein solcher Verlauf der Reduction ist zuerst bei aromatischen Aldehyden beobachtet worden. Aber auch Aldehyde der Fettreihe sind einer analogen Umwandlung fähig (FOSSEK, Monatshefte 4, pag. 664; 5, pag. 119), z. B.

$$\underset{\text{Isobutyraldehyd}}{2(CH_3)_2CHCOH} + 2H = \underset{\text{Diisopropyläthylenglycol}}{\begin{array}{c} (CH_3)_2CHCHOH \\ | \\ (CH_3)_2CHCHOH \end{array}}$$

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3COH} + \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2CHCOH} + 2H = \underset{\text{Methylisopropyläthylenglycol.}}{\begin{array}{c} CH_3CHOH \\ | \\ (CH_3)_2CHCHOH \end{array}}$$

SAMOSADSKY (Zeitschrift f. Ch. 1868, pag. 643) und ROSSEL (Ann. 151, pag. 36) beobachteten, dass bei der Reduction von Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)COH$, zwei isomere Pinakone erhalten werden und später fand man, dass auch das Verhalten der anderen aromatischen Aldehyde dementsprechend ist. So liefert z. B. das Bittermandelöl, C_6H_5COH, zwei isomere Verbindungen, das Hydrobenzoïn und das Isohydrobenzoïn. Die ausführlichen vergleichenden Untersuchungen der letzten beiden Körper zeigen, dass beiden dieselbe Structurformel $\begin{array}{c} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{array}$ zuertheilt werden muss, und es ist sehr wahrscheinlich, bis jetzt aber noch nicht mit Sicherheit erwiesen, dass die Isomerie durch das Vorhandensein der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt ist, und die Körper in demselben Verhältniss zu einander stehen wie Traubensäure und Mesoweinsäure (VAN'T HOFF, la chimie dans l'espace; vergl. BAEYER, Ann. 258, pag. 185). Auch bei einem Keton, dem Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, ist in neuester Zeit (BLANK, Ann. 248, pag. 1) die Beobachtung gemacht worden, dass es bei der Reduction zwei isomere Pinakone liefert.

Die Aldehydpinakone schliessen sich, wie aus den Untersuchungen über die isomeren Hydrobenzoïne (BREUER und ZINCKE, Ann. 198, pag. 141) hervorgeht, den Ketonpinakonen in Betreff der Pinakolinbildung eng an. Die isomeren Hydrobenzoïne verlieren leicht 1 Molekül Wasser und liefern Anhydride (α Pinakoline) und zwar jedes ein ihm eigenthümliches

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH \diagdown \\ | \quad\quad O \\ C_6H_5CH \diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5CH - O - CHC_6H_5 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5CH - O - CHC_6H_5 \end{array},$$

welche beide zu einer molekularen Umlagerung in den isomeren Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CHCOH$, befähigt sind. Ketonpinakone und Aldehydpinakone sind Abkömmlinge des Aethylenalkohols, $CH_2(OH) \cdot CH_2OH$, und schliessen sich demselben und seinen übrigen Abkömmlingen in ihrem Verhalten bei der Pinakolinbildung insofern an, als auch bei diesen mehrfach bei direkter Wasserentziehung die Bildung von Aldehyden und Ketonen beobachtet ist (vergl. Bd. I, pag. 432; BREUER und ZINKE, Ann. 198, pag. 141).

Wie aus den Ketonpinakonen durch Oxydation die Ketone, so können aus den Aldehydpinakonen die Aldehyde regenerirt werden.

Pinakon, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Bd. V, pag. 159).

Methylisopropyläthylenalkohol, $CH_3CH(OH) \cdot CH(OH)CH(CH_3)_2$ (Bd. V, pag. 159).

Diisopropyläthylenalkohol, $(CH_3)_2CHCH(OH) \cdot CH(OH)CH(CH_3)_2$, entsteht neben sauren Produkten bei 12stündigem Stehen von Isobutyraldehyd mit 2 Thln. 13·5 proc. alkoholischer Kalilauge. $3(CH_3)_2CHCOH + KOH = (CH_3)_2CHCH(OH) \cdot CH(OH)CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2CHCOOK$. — Grosse, monokline Tafeln vom Schmp. 51·5°, Siedep. 222—223°. Leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser löslich. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Isobuttersäure, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium Essigsäure. Liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zwei Pinakoline, $C_8H_{16}O$, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure einen jodhaltigen Körper, der beim Kochen mit alkoholischem Kali in einen Kohlenwasserstoff, C_8H_{16} (Siedep. 116—120°) übergeht (45).

Diacetylester, $C_8H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$. Durch Einwirkung von Chloracetyl. Siedep. 235° (45).

Methyläthylpinakon, $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_2H_5)(CH_3)$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Methyläthylketon in Gegenwart einer concentrirten Potaschelösung (1), sowie in Benzollösung (2). — Schmp. 28—29°. Siedep. 201—203° (Barometerstand 745 Millim.). Riecht nach Campher und ist ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Pinakolin, $C(CH_3)_2(C_2H_5)COC_2H_5$.

Isopropylisobutyläthylenalkohol, $(CH_3)_2CHCH(OH) \cdot CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2$, entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd mit alkoholischem Kali oder Natriumamalgam. — Lange, bei 80—81° schmelzende Nadeln (45a).

Methylpropylpinakon, $(CH_3)(C_3H_7)C(OH) \cdot C(OH)(C_3H_7)(CH_3)$ (3).

Propiopinakon, $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. Propion, $C_2H_5COC_2H_5$, wird in Gegenwart einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali mit Natrium behandelt. — Stäbchenartige, der Länge nach gefurchte Krystalle, welche sich aus dem bei 200—220° siedenden Antheile der Einwirkungsprodukte abscheiden. Schmp. 27—28°. Fast unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether (4).

Aethylpropylpinakon, $(C_2H_5)(C_3H_7)C(OH) \cdot C(OH)(C_3H_7)C_2H_5$. Aus Aethylnormalpropylketon, $C_2H_5COC_3H_7$. Siedep. 252—255° (5).

Pinakon des Pinakolins, $(CH_3)[(CH_3)_3C]C(OH) \cdot C(OH)[C(CH_3)_3](CH_3)$, entsteht neben Pinakolinalkohol bei der Einwirkung von Natrium in Gegenwart von Wasser auf Pinakolin, $(CH_3)_3CCOCH_3$. — Schmp. 69° (6).

Methyl-β-Butylpinakon, $(CH_3)[(C_2H_5)(CH_3)CH]C(OH) \cdot C(OH)[CH(C_2H_5)(CH_3)](CH_3)$. Aus Secundärbutylmethylketon, $CH_3COCH(CH_3)CH_2CH_3$, das in ätherischer Lösung in Gegenwart von Wasser mit Natrium behandelt wird, neben dem secundären Alkohol. — Farblose, zähe, mit Wasser nicht mischbare, fast geruchlose Masse. Siedep. 248—250°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Pinakolinbildung (7).

Butyronpinakon, $(C_3H_7)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_3H_7)_2$, entsteht neben secundärem Heptylalkohol bei der Einwirkung von Natrium auf Butyron, $C_3H_7COC_3H_7$, in Gegenwart von Wasser. Lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol reinigen.

Hat in Geruch und Aussehen viel Aehnlichkeit mit Campher. Spec. Gew. 0·87 bei 20°. Schmp. 68°. Wenig in Wasser löslich, löslich in Alkohol und in Aether (8).

Isoamylmethylpinakon, $(CH_3)[(CH_3)_2CHCH_2CH_2]C(OH)\cdot C(OH)[CH_2CH_2CH(CH_3)_2](CH_3)$. Durch Reduction von Isoamylmethylketon, $CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ erhalten. — Schmp. 30°. Siedep. 268°. (9).

Butallylmethylpinakon, $\frac{C_3H_5CH_2}{CH_3}\!>\!C(OH)\cdot C(OH)\!<\!\frac{CH_2C_3H_5}{CH_3}$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Butallylmethylcarbinols aus Allylaceton, $C_3H_5\cdot CH_2COCH_3$. — Flüssigkeit, bei 180—182° unter 74 Millim. Druck siedend, bei 264·5—266·5° unter theilweiser Zersetzung bei einem Druck von 760 Millim. Spec. Gew. 0·9632 bei 0°, 0·9452 bei 24°. Addirt 4 Atome Brom und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermangnat Allylaceton (47).

Akropinakon, $CH_2{=}CHCH(OH)\cdot CH(OH)CH{=}CH_2$. Bei der Reduction von Acroleïn mit Zink und Salzsäure erhalten. Siedet zwischen 160 und 180° (10).

Phenylisopropyläthylenalkohol, $C_6H_5CH(OH)\cdot CH(OH)CH(CH_3)_2$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriumamalgam auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd. — Schmp. 81—82° (45a).

Hydrobenzoïn, $\begin{array}{c}C_6H_5CHOH\\ |\\ C_6H_5CHOH\end{array}$. Von den beiden Pinakonen der Form $\begin{array}{c}C_6H_5CHOH\\ |\\ C_6H_5CHOH\end{array}$, welche das Bittermandelöl bei der Reduction liefert, wurde das Hydrobenzoïn durch ZININ (11), das Isohydrobenzoïn durch FITTIG und AMMANN (12) entdeckt. Das Hydrobenzoïn entsteht aus Benzaldehyd bei der Reduction mit Zink und Salzsäure (11), sowie neben Benzylalkohol und Isohydrobenzoïn beim Behandeln mit Natriumamalgam (12) und zwar entsteht in vorherrschender Menge Isohydrobenzoïn, wenn das Amalgam auf ein erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt, wahrend neben Isohydrobenzoïn sich ansehnliche Mengen von Hydrobenzoïn bilden, wenn die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur in einer wässrig alkoholischen Lösung stattfindet und hierbei um so mehr, je concentrirter der angewandte Alkohol ist (12, 12a). Das Acetat des Hydrobenzoïns bildet sich, wenn Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid einwirkt (15); wendet man statt des Acetylchlorids Benzoylchlorid an, so entstehen die Benzoate von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn und zwar letzteres in überwiegender Menge (16).

Hydrobenzoïn entsteht aus Benzoïn, $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, beim Behandeln mit alkoholischem Kali unter Luftabschluss (17), sowie bei der Reduction desselben mit Natriumamalgam (18) (s. unten).

Auch aus Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, wird es durch Reduction erhalten (19).

Die beiden Stilbenchloride, $C_6H_5CHClCHClC_6H_5$, sowie das Stilbenbromid, $C_6H_5CHBrCHBrC_6H_5$, können in die Essig- resp. Benzoësäureester der Hydrobenzoïne übergeführt werden (22, 19, 20) (s. unten). Auch mit Hilfe von oxalsaurem Silber können aus dem Stilbenbromid die Hydrobenzoïne erhalten werden (19, 20, 21).

Zur Darstellung des Hydrobenzoïns wird Benzoïn in Mengen von 10 Grm. mit der 10 bis 12 fachen Menge 40—50 proc. Alkohol übergossen, die Flüssigkeit gelinde erwärmt und so lange 4 procentiges Natriumamalgam in kleinen Stücken eingetragen, bis sich alles Benzoïn gelöst hat. Man giesst sodann vom Quecksilber ab, sättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure, verdampft einen Theil des Alkohols und versetzt mit Wasser. Der grösste Theil Hydrobenzoïn fällt hierdurch aus. Den Rest erhält man neben entstandener Benzoësäure durch Eindampfen.

Zur Reinigung von einem bei 233° schmelzenden, in feinen Nadeln krystallisirenden Körper digerirt man das rohe Hydrobenzoïn mit Alkohol, der jenen Körper zurücklässt. Aus der alkoholischen Lösung wird das Hydrobenzoïn durch Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist weiter gereinigt. Aus den letzten Mutterlaugen scheidet sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, bei 95° schmelzendes Gemenge von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn aus. Man erhält bei dieser Darstellung 30—35 $\frac{0}{0}$ reines Hydrobenzoïn. Noch etwas günstiger gestaltet sich die Ausbeute (35—40 $\frac{0}{0}$), wenn man während der Wirkung des Amalgams die alkalische Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirt. Doch darf man nicht ansäuren, da dann beträchtliche Mengen des hochschmelzenden Körpers entstehen. Neben den bereits genannten Nebenprodukten entsteht stets auch Benzaldehyd (21, 50).

Hydrobenzoïn krystallisirt aus heissem Wasser, aus heisser concentrirter oder verdünnter Essigsäure und aus heissem verdünntem Alkohol in atlasglänzenden, leichten Blättchen, aus heissem absolutem Alkohol in grossen Tafeln. Aehnlich hinterbleibt es beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn oder Chloroform. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an und schmelzen bei 134° (19). 1 Thl. Hydrobenzoïn erfordert ca. 80 Thle. siedenden Wassers und 400 Thle. von 15° zur Lösung (12). Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert es Benzaldehyd und Benzoësäure (22), unter der Einwirkung von Salpetersäure Benzoïn und Benzil (11, 12, 22). Wird dem Hydrobenzoïn durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser entzogen, so entsteht ein Anhydrid, $C_{14}H_{12}O$, und Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CHCOH$ (21) (s. unten) (50). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen zwei Stilbenchloride, $C_{14}H_{12}Cl_2$ (Schmp. 192—193° und Schmp. 93 bis 94°) (12, 22), bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid nur das höher schmelzende und von Phosphorpentabromid nur das gewöhnliche Stilbenbromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, vom Schmp. 237° (22). Lässt man auf in Benzol gelöstes Hydrobenzoïn Natriumamalgam einwirken, so erhält man eine Natriumverbindung desselben (23).

Hydrobenzoïnmonoacetat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \cdot C_2H_3O \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Eisessig auf 170—180°. — Schmp. 84° (19, 20).

Hydrobenzoïndiacetat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \cdot C_2H_3O \\ | \\ C_6H_5CHOC_2H_3O \end{matrix}$, entsteht aus dem Stilbenbromid bei der Einwirkung von essigsaurem Silber neben dem isomeren Ester des Isohydrobenzoïns und dem Monoacetat des letzteren (20, 19), aus dem Hydrobenzoïn beim Erhitzen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (12, 19, 20), sowie beim Erhitzen des Hydrobenzoïnanhydrids (s. unten) mit Essigsäure auf 160—170° (21). Seine Bildung bei der Reaktion von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid (15) ist bereits oben erwähnt. — Bei 134° schmelzende, monokline Krystalle.

Hydrobenzoïncarbonat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ | \\ C_6H_5CHO \end{matrix} \!\!> CO$, entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die unter dem Einfluss von Natriumamalgam auf in Benzol gelöstes Hydrobenzoïn dargestellte Natriumverbindung. — Nadeln vom Schmp. 126° (23).

Hydrobenzoïnmonobenzoat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \cdot C_7H_5O \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}$. Aus Hydrobenzoïn und Benzoësäure neben dem Dibenzoat. — Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161° (19).

Hydrobenzoïndibenzoat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \cdot C_7H_5O \\ | \\ C_6H_5CHO \cdot C_7H_5O \end{matrix}$, bildet sich neben dem vorhergehenden Körper, wenn Benzoësäureanhydrid auf Hydrobenzoïn einwirkt oder wenn dasselbe mit Benzoylchlorid behandelt wird, sowie neben der isomeren Isohydrobenzoïnverbindung bei der Einwirkung von benzoësaurem Silber auf Stilbenbromid (19). Es entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen des Hydrobenzoïnanhydrids mit Benzoësäure (21), sowie aus dem Isohydrobenzoïn neben dem Mono- und Dibenzoat des letzteren beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150—160°. Sehr charakteristische Verbindung. Sie zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Sie ist in kaltem Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol nur wenig löslich, etwas leichter in kochendem Eisessig, in Xylol und in heissem Alkohol und krystallisirt in kleinen, zerbrechlichen Nadeln vom Schmp. 247° (19).

Hydrobenzoïnanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_5CH \diagdown \\ | \quad\; O \\ C_6H_5CH \diagup \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5CHOCHC_6H_5 \\ | \quad\; | \\ C_6H_5CHOCHC_6H_5 \end{matrix}$.

10 Grm. Hydrobenzoïn werden mit 200 Grm. 20 proc. reiner Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und so lange im Dampfstrom destillirt, als noch Oeltropfen mit den Wasserdämpfen übergehen. Es bleibt das Anhydrid zurück, während gleichzeitig entstehender Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CHCOH$, mit den Wasserdämpfen flüchtig ist.

Zur Gewinnung des Anhydrids wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Anhydrid in Krystallen und wird durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol vollständig gereinigt. Man erhält 20 bis 25 ⁒ der angewandten Menge an krystallisirter Substanz und 50—60 ⁒ Oel (20, 21).

Das Anhydrid krystallisirt aus Aether in grossen, glänzenden, monoklinen Krystallen, aus heissem Alkohol in durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Petroleumäther. Der Körper schmilzt bei 131—132° und erstarrt nach dem Schmelzen amorph. Beim Erhitzen auf 150—160° tritt Benzaldehydgeruch auf, jedoch ist die Zersetzung nur eine geringe; sie wird mit der Erhöhung der Temperatur bedeutender, ist jedoch selbst bei 8 stündigem Erhitzen auf 250—270° keine vollständige. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{12}O = 2C_7H_6O + C_{14}H_{12}.$$

Bleibt bei 5—6 stündigem Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150—160° unverändert. Ebenso wird es durch Essigsäureanhydrid nur wenig verändert. Beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 230—240° bilden sich ausser Benzaldehyd und Stilben kleine Mengen Hydrobenzoïnbenzoat. Dagegen wird es durch Essigsäure bei längerem Erhitzen auf 160—170° zum grössten Theil in den Essigester übergeführt. Phosphorpentachlorid wirkt unter Bildung des bei 192° schmelzenden Stilbenchlorids ein. Beim Behandeln mit chromsaurem Kalium uud Schwefelsäure wird das Anhydrid nur schwierig angegriffen, erst bei andauerndem Kochen entstehen geringe Mengen Benzoësäure und ein Oxydationsprodukt $C_{28}H_{22}O_3$. Geeigneter ist als Oxydationsmittel in Eisessig gelöste Chromsäure. Man erhält neben Benzoësäure und einem Körper $C_{15}H_{13}O_2$ als Hauptprodukt den Körper $C_{28}H_{22}O_3$.*)

*) Der Körper $C_{28}H_{22}O_3$ krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, leichten Nädelchen oder Blättchen vom Schmp. 154·5—155°. Er wird durch Chromsäure weiter zu einer bei 97 bis 98° schmelzenden Verbindung oxydirt und liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure neben Dibenzyl jenen Körper, $C_{15}H_{13}O_2$, der sich auch bei der Oxydation des Anhydrids in geringer Menge direkt bildet. Dieser Körper $C_{15}H_{13}O_2$ schmilzt bei 144—145° und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert das Anhydrid Dibenzyl. Mit 20 procentiger Schwefelsäure lässt es sich stundenlang ohne Veränderung kochen, auch beim Erhitzen auf 160—170° ist nur wenig Einwirkung zu beobachten. Dagegen wird es bei 200—210° in Diphenylaldehyd, $(C_6H_5)_2CHCOH$, übergeführt. Salzsäure bewirkt diese molekulare Umlagerung leichter. Schon beim Kochen mit Salzsäure von 1·19 spec. Gew. ist sie wahrnehmbar und bei 160—170° wird das Anhydrid vollständig zersetzt unter Bildung von Diphenylaldehyd. Daneben bilden sich Stilbenchlorid und harzige Körper, welche bei der Oxydation in Benzophenon übergehen. Benzoylchlorid erzeugt aus Hydrobenzoïnanhydrid das Stilbenchlorid vom Schmp. 192° (21).

Dinitrohydrobenzoïndiacetat, $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)CHO\cdot C_2H_3O \\ | \\ C_6H_4(NO_2)CHO\cdot C_2H_3O \end{matrix}$ (24).

Isohydrobenzoïn, $\begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}$. Es wurde bereits oben unter Hydrobenzoïn eine Reihe von Processen erwähnt, bei denen sich neben Hydrobenzoïn das isomere Isohydrobenzoïn bildet.

Da bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium auf Stilbenbromid hauptsächlich der Essigester des Isohydrobenzoins entsteht, derjenige des Hydrobenzoïns jedoch nur in sehr kleiner Menge, so eignet sich dieser Process zur Darstellung.

Man löst Stilben in Aether, kühlt mit Wasser oder Eis und lässt nun langsam die berechnete Menge von Brom einfliessen. Das sich ausscheidende Bromid wird abfiltrirt und durch Abdestilliren des Aethers und Auswaschen des Rückstandes der Rest gewonnen.

Das trockene Stilbenbromid wird mit der dreifachen Menge Eisessig übergossen, das $1\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge frisch geschmolzenen essigsauren Kalis hinzugesetzt und nun im Oelbade am Rückflusskühler 10—12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit etwas Eisessig ausgewaschen, und das Filtrat durch Destillation vom grössten Theil des Eisessigs befreit. Man sättigt nun mit Alkali, zieht einige Male mit Aether aus, destillirt den letzteren ab und verseift das Zurückbleibende durch Kochen mit alkoholischem Kali. Die Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure schwach angesäuert, von dem sich ausscheidenden Chlorkalium abfiltrirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand so lange wiederholt mit Wasser unter Wiederbenutzung der Mutterlaugen ausgekocht, als dasselbe noch etwas löst. Die ersten Krystallisationen sind in der Regel rein, die letzten können durch Lösen in heissem Wasser, Entfärben mit Thierkohle u. s. w. gereinigt werden. Man erhält 32—33 % des angewandten Bromids an Isohydrobenzoïn und 15—16 % an regenerirtem Stilben.

Das Isohydrobenzoïn löst sich in 80 Thln. siedenden Wassers und 526 Thln. von 15° (12). Heisse wässrige Lösungen trüben sich beim Erkalten zuerst milchig. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in gut ausgebildeten Krystallen. Aus heissem Wasser krystallisirt es je nach Umständen mit oder ohne Krystallwasser. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 95—96° und verlieren an der Luft unter Wasserverlust sehr rasch ihren Glanz. Wasserfrei schmilzt es bei 119·5° (12). In Alkohol leichter löslich als Hydrobenzoïn. Aus Aether scheidet es sich in prismatisch ausgebildeten, monoklinen Krystallen ab.

Das Isohydrobenzoïn liefert unter der Einwirkung von Agentien im Allgemeinen in qualitativer Hinsicht dieselben Produkte wie das Hydrobenzoïn, nur in Bezug auf die Quantität sind Unterschiede vorhanden. So entstehen dieselben Produkte bei der Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure (22, 11, 12), bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid (22), Phosphortrichlorid (22), ver-

dünnter Schwefelsäure (21). Jedoch bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nur das höher schmelzende Stilbenchlorid (22).

Behandelt man Isohydrobenzoïn mit Natriumamalgam in ätherischer oder Benzollösung, so wird es in eine Natriumverbindung übergeführt. Gleichzeitig scheint ein Theil in eine andere Form des Isohydrobenzoïns überzugehen. Man erhält in kleiner Menge einen krystallinischen Körper, der aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 145° krystallisirt. Beim Umkrystallisiren sinkt der Schmelzpunkt auf 124—125° und bleibt dann constant. Der Körper hat nunmehr die Zusammensetzung des Isohydrobenzoïns, verhält sich gegen Essigsäureanhydrid und liefert nach dem Auflösen in kochendem Wasser nach dem Erkalten Krystalle des gewöhnlichen Isohydrobenzoïns (23).

Isohydrobenzoïnmonoacetat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \cdot C_2H_3O \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}$, entsteht in grosser Menge bei der Einwirkung der Acetate von Kalium und Silber auf Stilbenbromid und wahrscheinlich auch durch mehrstündiges Erhitzen von Eisessig und Isohydrobenzoïn auf 150—160°. Gleicht der isomeren Hydrobenzoïnverbindung, krystallisirt aber in dichteren, kürzeren Nadeln und schmilzt bei 87—88°. Wird von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur leicht in Diacetat übergeführt. In gleicher Weise wirkt Acetylchlorid, doch entstehen hierbei stets chlorhaltige Nebenprodukte (19).

Isohydrobenzoïndiacetat, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHO \cdot C_2H_3O \\ | \\ C_6H_5 \cdot CHO \cdot C_2H_3O \end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Isohydrobenzoïn (12) und in geringer Menge neben dem Monoacetat beim Behandeln von Stilbenbromid mit essigsaurem Kalium oder essigsaurem Silber (s. oben). Am bequemsten erhält man den Körper aus dem Monoacetat durch Behandeln mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid.

Der Körper tritt in zwei Formen auf. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 117°, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in rhombischen Prismen, welche in der Regel beim ersten Erhitzen den Schmp. 117—118° zeigen, später aber constant bei 105—106° schmelzen; zuweilen schmelzen sie auch von vornherein bei 105—106°. Beide Formen sind in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich (19).

Isohydrobenzoïncarbonat, $\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ | \\ C_6H_5CHO \end{matrix} \!\!>\! CO$, entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns, welche sich beim Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Natriumamalgam in wasserfreier ätherischer oder Benzollösung bildet (23), und beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam (25). — Schmp. 110°. Wird von Essigsäureanhydrid bei längerem Kochen nicht verändert, von Phosphorpentachlorid in α-Stilbenchlorid übergeführt und durch andauerndes Kochen mit Wasser verseift.

Isohydrobenzoïnmonobenzoat scheint sich bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Isohydrobenzoïn bei 150—160° zu bilden. Daneben entsteht das Dibenzoat des Isohydrobenzoïns und das Dibenzoat des Hydrobenzoïns. Es findet daher bei diesem Process eine theilweise Umwandlung des Isohydrobenzoïns in Hydrobenzoïn statt (19).

Isohydrobenzoïndibenzoat, $\begin{matrix} C_6H_5CHOC_7H_5O \\ | \\ C_6H_5CHOC_7H_5O \end{matrix}$, entsteht neben der

entsprechenden Hydrobenzoïnverbindung bei der Einwirkung von benzoësaurem Silber auf Stilbenbromid, sowie beim Erhitzen von Idehydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid (s. unter Isohydrobenzoïnmonobenzoat). — Farblose Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform u. s. w. Schmp. 155—156° (19).

Isohydrobenzoïnanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ | \\ C_6H_5CH \end{matrix} \!\!>\! O$ oder $\begin{matrix} C_6H_5CHOCHC_6H_5 \\ |\qquad| \\ C_6H_5CHOCHC_6H_5 \end{matrix}$, kann wie das Anhydrid des Hydrobenzoïns (s. d.) aus dem Isohydrobenzoïn dargestellt werden. Als Nebenprodukt bildet sich gleichfalls Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CHCOH$. Man erhält an letzterem 20—25% und 50—60% Andydrid.

Isohydrobenzoïnanhydrid krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in lebhaft glänzenden, weissen, hellen, monoklinen Krystallen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Formen des Gypses haben; bei längerem Aufbewahren verlieren die Krystalle ihren Glanz ohne sonstige Aenderung der Eigenschaften. In Alkohol leichter löslich als die Hydroverbindung. Es schmilzt bei 101—102·5° und erstarrt wie das Hydroanhydrid zu einer glasigen, amorphen Masse. Den oben beim Hydrobenzoïnanhydrid aufgeführten Agentien gegenüber verhält sich das Isoanhydrid im Allgemeinen wie das Hydroanhydrid. So liefert es bei höherer Temperatur Benzaldehyd und Stilben, verhält sich ähnlich dem Hydrobenzoïnanhydrid gegen Essigsäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure, liefert dieselben Oxydations- und Reductionsprodukte beim Behandeln mit Chromsäure oder Jodwasserstoffsäure, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure Diphenylaldehyd (im letzteren Falle neben α-Stilbenchlorid) und unter dem Einfluss von Benzoylchlorid das bei 192° schmelzende Stilbenchlorid. Doch zeigt es gegen Essigsäure ein verschiedenes Verhalten, insofern es selbst beim Erhitzen mit solcher auf 250° nicht in Isohydrobenzoïnacetat übergeführt wird; auch gegen Phosphorpentachlorid verhält es sich nicht ganz so wie das Hydroanhydrid; es liefert zwar auch das bei 192° schmelzende Stilbenchlorid, aber daneben grössere Mengen anderer chlorhaltiger Körper (21).

Acetophenonpinakon, $\begin{matrix} C_6H_5C(OH)CH_3 \\ | \\ C_6H_5C(OH)CH_3 \end{matrix}$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Acetophenon in verdünntem Alkohol (26, 27, 29), und in weniger guter Ausbeute bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Acetophenon (28, 29). — Lange, spiessige Krystalle oder quadratische Prismen, vom Schmp. 120°. Spaltet sich beim Erhitzen, vollständig jedoch erst bei 280—300° unter Bildung von Acetophenon und sekundärem Phenyläthylalkohol,

$$\begin{matrix} C_6H_5C(OH)CH_3 \\ | \\ C_6H_5C(OH)CH_3 \end{matrix} = C_6H_5CH(OH)CH_3 + C_6H_3COCH_3.$$

Concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) verwandeln den Körper bei 140—150° in das β-Pinakolin, $(C_6H_5)_2(CH_3)CCOCH_3$. Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid (28), von Phosphorpentachlorid (26).

Pinakon des Propylphenylketons, $\begin{matrix} C_6H_5C(OH)C_3H_7 \\ | \\ C_6H_5C(OH)C_3H_7 \end{matrix}$. Aus Propylphenylketon, $C_6H_5COC_3H_7$, durch Behandeln mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung. — Lange, spiessige Nadeln vom Schmp. 64° (30).

Hydrocuminoïn (Bd. III, pag. 70).

Benzpinakon, $\begin{matrix} C_6H_5C(OH)C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C(OH)C_6H_5 \end{matrix}$, entsteht bei der Reduction von Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$, mit Zink und Schwefelsäure (31).

Zur Gewinnung verfährt man am besten folgendermaassen: 1 Thl. Benzophenon, 29 Thle. Zinkspähne, 8 Thle. Eisessig und 2 Thle. Wasser werden ½ Stunde unter Umschwenken mässig erhitzt. Man giesst von den ausgeschiedenen Pinakonkrystallen ab und lässt erkalten. Von den entstandenen Krystallen wird die Flüssigkeit auf das Zink zurückgegossen, wieder erwärmt u. s. f., bis sich erst auf Wasserzusalz noch Benzpinakon abscheidet. Ausbeute 92$\%$ der theoretischen Menge an reinem Produkt.

Das Benzpinakon schmilzt bei 168° (32). Es krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, glänzenden, gut ausgebildeten Prismen. 1 Thl. löst sich in 11·5 Thln. siedender Essigsäure, 26 Thln. siedenden Benzols und 39 Thln. siedenden Alkohols. Es geht ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung in das β-Pinakolin, $(C_6H_5)_3CCOC_6H_5$, über. Diese Umwandlung tritt bereits allmählich beim Umkrystallisiren aus Alkohol (unter Erhöhung des Schmelzpunktes) ein. Sie erfolgt glatt, wenn zu einer heissen Lösung von 1 Thl. Pinakon in 14 Thle. Eisessig tropfenweise starke Salzsäure gesetzt wird (32). β-Pinakolinbildung findet statt beim Erwärmen des Pinakons mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 170—180°, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200°, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) oder Eisessig auf 180—200°, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid. Dagegen wirken kochende, verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) und Essigsäureanhydrid nicht wasserentziehend (33).

Das Pinakon wird bereits bei der Schmelztemperatur vollständig zu Benzophenon und Benzhydrol zersetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5C(OH)C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C(OH)C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5COC_6H_5 + C_6H_5 - \underset{(OH)}{CH} - C_6H_5 \quad (33).$$

Dieselbe Spaltung erleidet das Pinakon beim Kochen mit alkoholischem Kali (33). Behandelt man Benzophenon in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so wird zuweilen auch Benzpinakon gebildet. Aber meist findet bei diesem Process direkt Pinalkolinbildung statt. Unter Umständen erhält man neben dem bereits erwähnten β-Pinakolin, $(C_6H_5)_3CCOC_6H_5$, auch das α-Pinakolin, $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C \\ | \\ (C_6H_5)_2C \end{matrix}\!\!>\!O$ oder $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C - O - C(C_6H_5)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ (C_6H_5)_2C - O - C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, einen Körper, der bei 158—159° schmilzt und schon bei gelinder Wärme durch Acetylchlorid, ferner durch concentrirte Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure bei 150—160°, sowie bei längerem Kochen mit Zink und Salzsäure in das α-Pinakolin übergeführt wird (34). (Vergl. DELACRE, Ber. 23, pag. 769 Ref.)

Dithiobenzpinakon, $C_{16}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2C(SH) \cdot C(SH)(C_6H_5)_2$. Schmp. 151° (35).

Phenyltolylpinakon, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$, entsteht bei der Reduction von Phenyl-p-Tolylketon, $C_6H_5COC_6H_4CH_3$, mit Zink und Schwefelsäure (33) und scheint sich auch aus dem entsprechenden Hydrol unter dem Einfluss von Salzsäure und Chlorzink zu bilden (34). Es ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt aus diesem Mittel in mikroskopischen Nädelchen vom Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether, kaum in Ligroïn. Zersetzt

sich beim Schmelzen analog dem Benzpinakon in Tolylphenylketon und das diesem Körper entsprechende Hydrol, ($C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O$). Dieselbe Zersetzung erleidet es bei der Einwirkung alkoholischen Kalis. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es 2 Mol. Keton. Acetylchlorid und Benzoylchlorid verwandeln es in das β-Pinakolin,

$$\begin{array}{c} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_5C-CO-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{array}$$

(Schmp. 136—137°). Ganz ebenso wirken concentrirte Essigsäure und concentrirte Salzsäure, sowie auch alkoholische Chlorzinklösung, bei 180—200°, während beim einfachen Kochen mit alkoholischer Chlorzinklösung kaum Wirkung zu beobachten ist. Zink und Salzsäure liefern ein Gemenge von α-Pinakolin (s. u.) und β-Pinakolin, ebenso verdünnte Schwefelsäure bei 150—160°. Gleichzeitig tritt Spaltung in Keton und Hydrol ein. Bleibt eine mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich nur α-Pinakolin frei von der β-Modification. Ebenso, wenn auch langsamer, wirkt eine alkoholische Chlorzinklösung (33).

Das α-Pinakolin,

$$\begin{array}{c} C_6H_5C-C_6H_4CH_3 \\ |\!>O \\ C_6H_5C-C_6H_4CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3C_6H_4 \end{array}\!\!>\!C-O-C\!<\!\!\begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{array} \atop \begin{array}{c} CH_3C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!C-O-C\!<\!\!\begin{array}{c} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \end{array},$$

dessen Bildung aus Pinakon des öfteren oben erwähnt ist, wird am leichtesten durch Reduction einer sehr verdünnten Ketonlösung mit einem lebhaft entwickelnden Gemisch von Zink und concentrirter Salzsäure erhalten. Es schmilzt bei 214—215° und krystallisirt aus heissem Alkohol in mikroskopisch feinen Nadeln. Es wird indess unter dem Einfluss von Benzoylchlorid, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Eisessig in das β-Pinakolin,

$$\begin{array}{c} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_5C-COC_6H_5, \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{array}$$

übergeführt; Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt es unter Rückbildung von Phenyltolylketon (36).

α-Desoxybenzoïnpinakon, $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2C(OH)C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH_2C(OH)C_6H_5 \end{array}$ (39), entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, mit Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam (37). Leichter wird es durch Reduction des Desoxybenzoïns mit alkoholischem Kali und Zinkstaub erhalten (38). Wird Benzoïn mit Eisessig und Zinkstaub längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht gleichfalls das Pinakon neben einem Isomeren (s. u.), Stilben und Desoxybenzoïn (48). Schmp. 213° (38). Zersetzt sich bei der Destillation zum Theil in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat,

$$C_{28}H_{26}O_2 = C_6H_5CH_2COC_6H_5 + C_6H_5CH_2CH(OH)C_6H_5) \ (38).$$

β-Desoxybenzoïnpinakon, $\begin{array}{c} C_6H_5CH_2C(OH)C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH_2C(OH)C_6H_5 \end{array}$. In Betreff der Bildung s. die α-Verbindung. Nadeln vom Schmp. 172°. 100 Grm. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0·7—0·8 Thle. des β-Pinakons. Beim Erhitzen liefert es dieselben Produkte wie das α-Pinakon (48).

Eine mit diesen Pinakonen isomere, bei 61° schmelzende Verbindung

$\begin{matrix} C_6H_5CH(OH)CHC_6H_5 \\ C_6H_5CH(OH)\dot{C}HC_6H_5 \end{matrix}$ (?) (48) wird bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Benzoïn enthalten (40).

Benzoïnpinakon, $C_6H_5CH(OH)\underset{C_6H_5}{C}(OH)\underset{C_6H_5}{C}(OH)CH(OH)C_6H_5$, wird am leichtesten erhalten, wenn in eine warm gesättigte, alkoholische Benzoïnlösung granulirtes Zink eingetragen und sehr allmählich mit Chlorwasserstoff gesättigter Weingeist hinzugefügt wird. Spröde, glasglänzende Prismen und Nadeln vom Schmp. 208°. Nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist und in Aether löslich (41, 49).

Di-o-Oxyhydrobenzoïndiisoanydrid,

$$C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH - CH \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad O \end{matrix} \rangle C_6H_4 \quad \text{oder} \quad \overbrace{C_6H_4 - CH}^{O} - \underbrace{CH - C_6H_4}_{O}.$$

Dieses innere Anhydrid des Di-o-Oxyhydrobenzoïns, $HO \cdot C_6H_4CH(OH)CH(OH)C_6H_4OH$, entsteht bei der Einwirkung von Zinkstaub in Gegenwart von Eisessig auf Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$. — Feine Nadeln. Schmilzt bei 82° zu einem schwach nach Fenchel riechenden Oele, welches bei 30—40 Millim. Druck zwischen 215—220° unzersetzt siedet. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Farbenreaction wie das Saligenin. In alkalischen Flüssigkeiten unlöslich. Wird von Mineralsäuren nur äusserst schwierig angegriffen (42).

Di-p-Oxyhydrobenzoïn, $C_{14}H_{14}O_4 = \overset{(4)}{HO} \cdot C_6H_4\overset{(1)}{C}H(OH)\overset{(1)}{C}H(OH)C_6H_4\overset{(4)}{O}H$. Man rührt 1 Thl. p Oxybenzaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$, mit mehr als 10 Thln. Wasser an und setzt nach und nach 40 Thle 3proc. Natriumamalgam hinzu. Salzsäure fällt das Dioxybenzoïn. — Schmp. 222°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwieriger in Alkohol, Benzol, Chloroform, nicht in Aether (43). Liefert beim Eindampfen der Lösung in Alkali ein krystallinisches Natriumsalz (43).

Verwendet man bei der Reduction des p-Oxybenzaldehyds nur 10 Thle. Wasser, so entsteht

Di-p-Oxyisohydrobenzoïn,

$$C_{14}H_{14}O_4 = \overset{(4)}{HO} \cdot C_6H_4\overset{(1)}{C}H(OH)\overset{(1)}{C}H(OH)C_6H_4\overset{(4)}{O}H$$

(43). Das Diacetat (s. unten) bildet sich beim Behandeln von Acet-p-Oxybenzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (42). — Schmp. 197·5°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Blaufärbung. Wird von concentrirter Schwefelsäure braun gefärbt (43).

Diacetdioxyisohydrobenzoïn,

$$C_{18}H_{18}O_6 = C_2H_3\overset{(4)}{O} \cdot OC_6H_4\overset{(1)}{C}H(OH)\overset{(1)}{C}H(OH)C_6H_4\overset{(4)}{O} \cdot C_2H_3O.$$

Acet-p-oxybenzaldehyd, $C_2H_3O \cdot OC_6H_4COH$, wird ca. 12 Stunden in Eisessiglösung mit Zinkstaub zum gelinden Sieden erhitzt. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 192°. Wird von Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, beim Erwärmen mit Kalilauge, welche man mit etwas Alkohol versetzt hat, leicht unter Bildung von Di-p-oxyisohydrobenzoïn verseift. Wird von concentrirter Schwefelsäure rothbrau gefärbt (42).

Hydroanisoïne (Dimethyläther der Di-p-Oxyhydrobenzoïne), (s. Bd. I, pag. 665).

Hydrovanilloïn,

$$C_{16}H_{18}O_6 = {}^{(4)HO}_{(3)CH_3O}\!\!>C_6H_3\overset{(1)}{C}H(OH)\overset{(1)}{C}H(OH)C_6H_3\!<^{OH\,(1)}_{OCH_3\,(3)},$$

bildet sich neben dem Vanillylalkohol und wahrscheinlich einer isomeren Verbindung bei der Einwirkung von Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser oder verdünntem Alkohol auf Vanillin. — Schmilzt bei 222—225° unter Zersetzung. Krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, dicken Prismen und ist unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und siedendem Alkohol. Nimmt in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine glänzend grüne Farbe an und wird sodann zu einer rothvioletten Flüssigkeit gelöst. Besitzt einen zwar vom Vanillin verschiedenen, aber doch an dasselbe erinnernden Geruch und wird durch oxydirende Agentien leicht in Vanillin zurückverwandelt (44).

Hydropiperoïn und Isohydropiperoïn,

$$C_{16}H_{14}O_6 = CH_2\!<^{O\,(3)}_{O\,(4)}\!>C_6H_3\overset{(1)}{C}H(OH)\overset{(1)}{C}H(OH)C_6H_3\!<^{O\,(3)}_{O\,(4)}\!>CH_2$$

(Bd. I, pag. 443).

Anthrapinakon, $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_4\!<^{CH_2}_{C(OH)}\!>C_6H_4 \quad C_6H_4\!<^{CH_2}_{C(OH)}\!>C_6H_4$, (die beiden $C(OH)$-Gruppen miteinander verbunden)

entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Hydranthranol aus Anthrachinon mit Hilfe von Zinkstaub und Ammoniak.

Man extrahirt den Zinkstaub nach der Reaction mit Petroläther, bis dieser nur noch Spuren organischer Substanz aufnimmt, und kocht dann mit Xylol aus. Beim Erkalten des letzteren krystallisirt das Pinakon. Man kocht dasselbe mit Alkohol aus und krystallisirt aus siedendem Benzol, Toluol oder Xylol um.

Feine, weisse Nadeln, die nach dem Trocknen stark elektrisch sind. Beginnt bei 170° sich gelb zu färben und schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Erhitzt man den Körper mit Acetylchlorid, so liefert er unter Wasserabspaltung Dianthranyl, ($C_{28}H_{22}O_2 - 2H_2O = C_{28}H_{18}$) (46). Rügheimer.

Platin. *) Geschichte. Die Entdeckung des Platins, insofern hierunter die Erkennung desselben als eines neuen metallischen Elementes verstanden wird, ist das Verdienst von Watson (1). Dieser hatte im Jahre 1741 durch Wood

*) 1) Watson, Philos. Transact. 1750, pag. 585. 2) Genth, Journ. pr. Chem. 59, pag. 156; Jahresber. 1853, pag. 389. 3) Chandler, Sill. amer. J. (2) 33, pag. 351; Jahresber. 1862, pag. 231. 4) Kern, Compt. rend. 85, pag. 72; Ber. 10, pag. 1738; Chem. News 36, pag. 155, 255; 37, pag. 65. 5) Allen, Chem. News 36, pag. 33. 6) Wilm, Ber. 16, pag. 1298, 1524. 7) Guyard, Monit. scientif. (3) 9, pag. 795. 8) Pettenkofer, Pogg. Ann. 74, pag. 316; 77, pag. 36. 9) Descloisaux, Compt. rend. 80, pag. 785. 10) Boussingault, Ann. chim. phys. (2) 32, pag. 204. 11) Classen, Ber. 23, pag. 951, Anm. 12) Deville und Debray, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385; Jahresber. 1859, pag. 230, 767. 13) Claus, Jahresber. 1855, pag. 423, 905. 14) Böcking, Ann. 96, pag. 243; Jahresber. 1855, pag. 905. 15) Genth, Jahresber. 1853, pag. 775. 16) Bleekerode, Pogg. Ann. 103, pag. 656; 107, pag. 189. 17) Weil, Dingl. pol. Journ. 153, pag. 41. 18) Kromeyer, Jahresber. 1862, pag. 707. 19) Terreil, Jahresber. 1876, pag. 290. 20) Kern, Compt. rend. 85, pag. 72, 623; Ber. 10, pag. 1738. 21) Collier, Jahresber. 1881, pag. 1347. 22) Frenzel, Jahresber. 1874, pag. 1230. 23) Döbereiner, Ann. 14, pag. 17 u. 251. 24) W. v. Schneider, Ann. Suppl. 5, pag. 261. 25) Hofmann, Chem. Industr. Wien. Weltausst. 2. pag. 999. 26) Dullo, Journ. pr. Chem. 78, pag. 369. 27) Descotils, Gilbert's Ann. 27, pag. 231. 28) Hess, Journ. pr. Chem. 40, pag. 498;

weisse Körner eines Metalles erhalten, welche aus dem goldhaltigen Sande des Flusses Pinto in Neu-Granada stammten. Das Vorkommen derselben im Goldsande der brasilianischen Flüsse hatte man schon früher beobachtet und sie nach dem obengenannten Hauptfundorte und ihrer silberähnlichen Farbe wegen als »Platina del Pinto« (*platina* = Diminutiv vom spanischen *plata*, Silber) bezeichnet, woher dann der Name des neuen Elementes entnommen wurde. WATSON's Untersuchung erschien 1750 in den Philosophical Transactions, zwei Jahre später wurde eine ausführlichere Arbeit über das neue Metall von SCHEFFER, dem Director der Münze zu Stockholm, veröffentlicht. Erst geraume Zeit nachher wurden die übrigen »Platinmetalle«, die im natürlich vorkommenden Platinerze (s. u.) meist als Begleiter des Platins vorhanden sind, entdeckt, so 1803 von WOLLASTON das Palladium und Rhodium, im gleichen Jahre von TENNANT das Iridium und Osmium, 1845 von CLAUS das Ruthenium. Angeblich ferner gefundene neue Platinmetalle bedürfen noch sehr der Bestätigung (2—7).

Vorkommen. Platinerze. Das Vorkommen des Platins schien lange Zeit auf den Sand einiger südamerikanischer Flüsse beschränkt, bis 1822 im Ural bedeutende Lager entdeckt wurden, so namentlich in Nischne-Tagilsk und Goroblagodat; auch in Mexico, Californien, Oregon, Australien sind ergiebigere Funde gemacht worden, während die europäischen Vorkommen in den verschiedensten Ländern nur von sehr untergeordneter Bedeutung sind. So findet sich im Sande des Rheines, im Harz und in der Eifel Platin und von einer recht allgemeinen Verbreitung dieses Elementes zeugt die von PETTENKOFER (8) beobachtete Thatsache, dass sämmtliches nicht aus der Scheidung stammende Silber platinhaltig ist.

Das Platin findet sich in der Natur immer in gediegenem Zustande, aber nicht rein, sondern legirt, namentlich mit den oben genannten »Platinmetallen«. Es bildet nur in den seltensten Fällen grössere Körner oder Stücke, meist sind die Körner klein, rundlich oder abgeplattet, oft auch eckig. Mechanisch sind diesen beigemengt Trümmerstücke spezifisch schwerer Gesteine, wie namentlich Chromeisenstein, Titaneisen, Magneteisen, Zirkon, Spinell, Quarz u. a. m. Es

Ann. 64, pag. 267. 29) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385, (3) 61, pag. 5; Compt. rend. 54, pag. 1139; DINGLER's pol. Journ. 153, pag. 38; 154, pag. 130, 199, 287, 383; 165, pag. 198, 205; Ann. 114, pag. 78; Jahresber. 1861, pag. 882. 30) AUBEL, DINGL. pol. Journ. 165, pag. 278; 168, pag. 28. 31) VIOLETTE, Compt. rend. 75, pag. 1027; DINGL. pol. Journ. 206, pag. 283. 32) ELSNER, Journ. pr. Chem. 99, pag. 257. 33) GRIFFITHS, Chem. News 51, pag. 97; Ber. 18c, pag. 258. 34) HERAEUS, DINGL. pol. Journ. 167, pag. 132. 35) RICHTER, Jahresber. 1863, pag. 148. 36) DUMAS, Compt. rend. 75, pag. 1028; Jahresber. 1872, pag. 277. 37) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 182; DINGL. pol. Journ. 140, pag. 428. 38) HARE, Philos. Mag. 1847, pag. 356; DINGL. pol. Journ. 108, pag. 270. 39) STORER, Sillim. Amer. Journ. 1862, pag. 124; WAGNER's Jahresber. 1862, pag. 93. 40) DEVILLE und DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385; DINGL. pol. Journ. 154, pag. 130; Ann. 114, pag. 78. 41) SEUBERT, Ann. 207, pag. 8. 42) GAIFFE, Jahresber. 1878, pag. 1114. 43) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 81, pag. 839; Jahresber. 1875, pag. 23. 44) VIOLLE, Compt. rend. 85, pag. 543; Jahresber. 1877, pag. 95. 45) WIEDEMANN u. FRANZ, Jahresber. 1855, pag. 91. 46) CALVERT u. JOHNSON, Jahresber. 1859, pag. 10; Compt rend. 47, pag. 1069; DINGL. pol. Journ. 152, pag. 125. 47) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 130, pag. 50. 48) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 30. 49) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 242; POGG. Ann. 70, pag. 243. 50) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 428. 51) ARNDTSEN, POGG. Ann. 104, pag. 1. 52) J. MÜLLER, POGG. Ann. 103, pag. 176. 53) VIOLLE, Compt. rend. 89, pag. 702; Jahresber. 1879, pag. 42. 54) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt.

weisen diese Beimengungen auf die Natur des Muttergesteines hin, nach dessen Zertrümmerung die Wegführung und Ablagerung des Platinsandes erfolgte; meist wird als solches ein serpentinähnliches Gestein angenommen, das Adern von Olivin, Serpentin, Diallag und auch Chromeisenstein enthalten hat (9); BOUSSINGAULT (10) fand in Antioquia in Südamerika Platin und Gold zusammen in einem Gange von verwittertem Syenit. Neben diesen mechanischen Beimengungen finden sich noch von unedlen Metallen Eisen, so in krystallisirtem Platin vom Ural 11·78 % (11) und Kupfer, seltener Blei, von edeln Gold mit den Platinmetallen legirt, letzteres meist auch mechanisch beigemengt. Die Zusammensetzung des Platinerzes wechselt, wie das bei einem Material, das zum Teil aus Legirungen zahlreicher Metalle, zum Theil aus mechanisch beigemengten Gesteinstrümmern besteht, leicht begreiflich ist, nicht nur nach den verschiedenen Fundorten sehr erheblich, sondern kann auch an ein und demselben Orte stark verschieden sein. Ein ungefähres Bild von der Beschaffenheit dieser Erze gewähren nachstehende von DEVILLE und DEBRAY (12) ausgeführte Analysen von Erzen verschiedener Abkunft:

	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Platin	86·2	80·0	76·8	85·5	79·8	76·5	51·4	59·8	61·4	77·5	76·4
Iridium	0·8	1·5	1·2	1·0	4·2	0·8	0·4	2·2	1·1	1·4	4·3
Rhodium	1·4	2·5	1·2	1·0	0·6	1·9	0·6	1·5	1·8	2·8	0·3
Palladium	0·5	1·0	1·1	0·6	1·9	1·3	0·1	1·5	1·8	0·8	1·4
Gold	1·0	1·5	1·2	0·8	0·5	1·2	0·8	2·4	1·2	—	0·4
Kupfer	0·6	0·6	0·9	1·4	0·7	1·2	2·1	1·1	1·1	2·1	4·1
Eisen	7·8	7·2	7·4	6·7	4·4	6·1	4·3	4·3	4·5	9·6	11·7
Osmiridium	0·9	1·4	8·0	1·1	4·9	7·5	37·3	25·0	26·0	2·3	0·5
Sand	0·9	4·3	2·4	2·9	2·6	1·5	3·0	1·2	1·2	1·0	1·4
Osmium und Verlust	—	—	—	—	—	1·2	—	0·8	—	2·3	—

1—3 columbisches Erz (Choco); 4—6 aus Californien; 7 vom Oregon; 8 und 9 australische Erze; 10 und 11 russische Erze. Weitere Analysen von Platinerzen siehe (13—22).

rend. 84, pag. 946; vgl. dagegen DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 44, pag. 1101; Ann. 104, pag. 227. 55) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 82, pag 591; Jahresber. 1876, pag. 291. 56) SCHÜTZENBERGER u. COLSON, Compt. rend. 94, pag. 1710; Jahresber. 1882, pag. 260. 57) SEELHEIM, Ber. 12, pag. 2066. 58) V. MEYER, Ber. 12, pag. 2202. 59) KÖTTIG, Journ. pr. Chem. 71, pag. 190. 60) NOGUÈS, Compt. rend. 47, pag. 832; Chem. Centralbl. 1859, pag. 16. 61) PHIPSON, Chem. News 5, pag. 144; Jahresber. 1862, pag. 229. 62) NOBLE, Chem. News 5, pag. 168; Jahresber. 1862, pag. 229. 63) KALISCHER, Ber. 15, pag. 706. 64) HODGKINSON u. LOWNDES, Chem. News 58, pag. 158, 223. 65) GRAHAM, Philos. Mag. (4) 36, pag. 63; POGG. Ann. 134, pag. 321. 66) BERTHELOT, Compt. rend. 94, pag. 1383. 67) BERLINER, POGG. Ann. 271, N. F. 35, pag. 791. 68) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 977; Ann. Suppl. 2, pag. 387. 69) GRAHAM, Philos. Mag. (4) 32, pag. 401, 503; POGG. Ann. 129, pag. 576. 70) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 86, pag. 1082; 91, pag. 59. 71) WINKLER, Zeitschr. anal. Chem. 13, pag. 369. 72) VAN RIEMSDYK, Ber. 16, pag. 387. 73) WILM, Ber. 13, pag. 1198. 74) WAGNER, dess. Jahresber. 1876, pag. 149. 75) SEUBERT, Ann. 207, pag. 16. 76) C. LANGER u. V. MEYER, Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885, pag. 44 u. 57. 77) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 82, pag. 591. 78) V. MEYER, Ber. 13, pag. 392. 79) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 137. 80) BRUNNER, Ann. 109, pag. 253; DINGL. pol. J. 150, pag. 376. 81) HEMPEL, Ann. 107, pag. 97. 82) O. LOEW, Ber. 23, pag. 289. 83) LIEBIG, POGG. Ann. 17, pag. 101. 84) ZDRAWKOWITCH, Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 198; Ann. 181, pag. 192. 85) SMITH, Amer. Chem. Journ. 1872, pag. 2, 291; Jahresber. 1872, pag. 277. 86) DÖBEREINER,

Die Verarbeitung des Platinerzes auf Platin ist im Princip folgende: Der grösste Theil des Platins wird durch Behandeln mit Königswasser aus dem Platinerze ausgezogen und die so erhaltene Lösung, welche das Platin als Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6, enthält, durch Salmiak gefällt. Der ausgeschiedene Platinsalmiak enthält einen Theil des Iridiums als Iridiumsalmiak beigemengt, während die leicht löslichen Ammoniumdoppelchloride des Rhodiums und Palladiums in Lösung bleiben. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt das Platin als Platinschwamm, der auf dichtes Platin weiter verarbeitet wird. So ist auf der Petersburger Münze beispielsweise folgendes Verfahren in Anwendung. Die Erze werden zunächst zum Rothglühen erhitzt, sodann mit Salzsäure erwärmt, welche einen Theil der darin enthaltenen unedlen Metalle auszieht, und hierauf mit kaltem Königswasser behandelt, wodurch das Gold gelöst wird. Der Rückstand wird in Retorten auf's neue mit Königswasser und zwar diesmal in der Wärme behandelt, wobei Platin, Rhodium, Palladium und wenig Iridium in Lösung gehen, während Osmium-Iridium, Ruthenium und wenig Platin, gemengt mit Chromeisenstein und Titaneisen im Rückstand bleiben, die abdestillirende Säure enthält meist etwas Ueberosmiumsäure. Die den grössten Theil des Platins enthaltende saure Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Palladium durch Zusatz von Cyanquecksilber als Palladiumcyanür gefällt, die von letzterem abfiltrirte Lösung aber concentrirt und durch Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung das Platin als Platinsalmiak abgeschieden, gemengt mit etwas Iridiumsalmiak. Der hierdurch bedingte Iridiumgehalt des Platins ist für die meisten Anwendungen des letzteren vortheilhaft, weil er die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Platins gegen chemische Einwirkungen erhöht. Die in Königswasser unlöslichen Antheile des Platinerzes werden als »unlösliche Platinrückstände« bezeichnet und liefern ein werthvolles Material für die Darstellung der selteneren Platinmetalle. Die sehr wechselnde Beschaffenheit dieser Platinrückstände zeigt sich in nachstehenden, von DEVILLE und DEBRAY ausgeführten Analysen einiger Proben.

	1	2	3	4	5
Osmium-Iridium	12·3	92·5	26·6	83·6	60·0
Palladium	0·2	Spur	0·7	—	0·4
Platin mit Spuren von Iridium	0·5	0·8	7·0	—	2·1
Rhodium	0·15	0·1	0·2	—	1·3
Sand	86·8	6·6	65·5	14·4	36·0

1. Rohe Rückstände aus der Petersburger Münze, Erz aus dem Ural; 2. Grosskörnige Rückstände aus London; 3. und 4. feine Rückstände; 5. aus columbischem Erze, feine Blättchen.

In die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit werden Eisendrehspäne eingetragen und

---

SCHWEIGG. Journ. 54, pag. 414; Ann. 17, pag. 67; POGG. Ann. 28, pag. 181. 87) DAVY, SCHWEIGG. Journ. 31, pag. 340. 88) v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 14, pag. 124. 89) v. MULDER, Rec. trav. chim. 2, pag. 44; Jahresber. 1883, pag. 331. 90) SCHÖNBEIN, Journ. pr. Chem. 98, pag. 76. 91) v. MULDER u. v. D. MEULEN, Rec. trav. chim. 1, pag. 167; Jahresber. 1882, pag. 223. 92) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 105, pag. 258. 93) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 469; Lehrb. 3, pag. 1213. 94) ANDREWS, Ann. 85, pag. 255. 95) SEUBERT, Habilit.-Schrift; Ann. 207, pag. 1; Auszug Ber. 14, pag. 868. 96) HALBERSTADT, Ber. 17, pag. 2962. 97) Vergl. hierzu auch DITTMAR u. M'ARTHUR, Transact. Roy. Soc. Edinb. Vol. 32, II, pag. 561; Auszug Ber. 21, c, pag. 412; und SEUBERT, Ber. 21, pag. 2179. 98) STOLBA, DINGL. pol. Journ. 198, pag. 177. 99) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 79, pag. 117. 100) SONNSTEDT, DINGL. pol. Journ. 180, pag. 365. 101) STOLBA, Zeitschr. anal. Chem. 1877, pag. 95. 102) PRATT, Chem. News 51, pag. 181; Ber. 18, Ref. pag. 320. 103) BROMEIS, DINGL. pol. Journ. 116, pag. 283. 104) STAHLSCHMIDT, DINGL. pol. Journ. 179, pag. 162. 105) BÖTTGER, DINGL. pol. Journ. 229, pag. 395; 136, pag. 464; 138, pag. 318; Journ. pr. Chem. 103, pag. 311. 106) ROSELEUR u. LANAUX, DINGL. pol. Journ. 138, pag. 318. 107) DODÉ, WAGN. Jahresb. 1868, pag. 151. 108) WILD, Polyt. Centr. 1859, pag. 384. 109) STOFFEL, Monit. scient. (3) 9, pag. 1092; Jahresber. 1879, pag. 1092. 110) DAUMESNIL, DINGL. pol. Journ. 237, pag. 302. 111) CLERK u. FAWSITT, Ber. 1?, pag. 585. 112) HUNT, DINGL. pol. Journ. 168, pag. 35. 113) ELSNER, DINGL. pol. Journ. 160, pag. 316. 114) LÜDERSDORFF, DINGL. pol. Journ. 105, pag. 36. 115) BÖTTGER, DINGL. pol. Journ. 192, pag. 475. 116) BALAINCY, Polyt. Centralbl. 1860,

hierdurch von Platinmetallen namentlich Rhodium, Palladium und etwas Iridium gefällt, gemengt mit grösseren oder geringeren Quantitäten von Kieselsäure und Thonerde, aus einer theilweisen Aufschliessung des Sandes herrührend, sowie mit kleinen Mengen von Kupfer und anderen unedlen Metallen. Diese »gefällten Rückstände« enthielten beispielsweise in zwei Proben (nach DEVILLE und DEBRAY):

	1. Petersburger Münze	2. MATTHEY in London
Palladium	0·8	1·2
Platin	0·8	0·5
Rhodium	2·4	6·4
Iridium	21·8	23·3
Osmium-Iridium mit Rhodium	21·8	2·2
Unedle Metalle u. dgl.	74·2	66·4

Ausser dem oben skizzirten Verfahren existiren noch eine Anzahl mehr oder weniger davon abweichender Processe, die aber alle das gemeinsam haben, dass sie »auf nassem Wege« arbeiten. So wird nach dem DÖBEREINER'schen Verfahren (23) die mittelst Königswasser erhaltene Lösung mit Kalkmilch neutralisirt, wodurch Eisen, Kupfer, Iridium, Rhodium, sowie ein Theil des Palladiums nebst wenig Platin als Oxyde gefällt werden, während das Platin mit etwas Palladium und Spuren anderer Platinmetalle in Lösung bleibt. Die zur Trockne eingedampfte Lösung hinterlässt nach dem Glühen und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure metallisches Platin von 94 bis 97 % Gehalt an reinem Metall. Der Kalkniederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt, die Lösung zur Abscheidung des grösseren Theiles des in ihr enthaltenen Platins mit Salmiak gefällt und aus dem Filtrate die noch vorhandenen Platinmetalle nebst dem Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen. W. v. SCHNEIDER hat die Verwendung von Aetznatron statt der Kalkmilch in dem eben geschilderten Processe empfohlen (24).

HERAEUS (25) löst das Platinerz in verdünntem Königswasser unter etwas gesteigertem Druck, wodurch die Auflösung beschleunigt wird (26), dampft ein und erhitzt die trockene Masse auf 125°, wobei das Palladium- und Iridiumchlorid in niedrigere Chlorstufen übergeführt werden. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällt nunmehr auf Zusatz von Salmiak reiner Platinsalmiak, während beim Eindampfen der Mutterlaugen sich ein mehr und mehr iridiumhaltiges Produkt ausscheidet. Die letzten Antheile der Platinmetalle in der Lösung werden durch Eisen gefällt und der Niederschlag auf's Neue in Arbeit genommen.

Da die gröberen metallischen Körner im Platinerze nur sehr langsam von der Säure angegriffen werden, bietet eine feinere Vertheilung derselben, durch welche sie für Lösungsmittel

---

pag. 925. 117) JOUGLET, Compt. rend. 70, pag. 52; DINGL. pol. Journ. 195, pag. 464, Jahresber. 1870, pag. 1163. 118) WIDEMAN, Chem. News 21, pag. 207; Jahresber. 1870, pag. 1163. 119) VASSEROT, DINGL. pol. Journ. 153, pag. 42. 120) SALVÉTAT, DINGL. pol. Journ. 177, pag. 79. 121) AUGÉNARD, WAGN. Jahresber. 1865, pag. 430. 122) WEISKOPF, WAGN. Jahresber. 1865, pag. 431. 123) JOUGLET, Monit. scient. 1869, pag. 613; WAGN. Jahresber. 1869, pag. 350. 124) DULLO, Journ. pr. Chem. 78, pag. 367. 125) SALVÉTAT, Ann. chim. phys. (3) 25, pag. 342; Journ. pr. Chem. 47, pag. 232. 126) SCHWARZ, DINGL. pol. Journ. 197, pag. 249. 127) SALVÉTAT, DINGL. pol. Journ. 150, pag. 216. 128) DODÉ, Ber. 6, pag. 1273; DINGL. pol. Journ. 211, pag. 74. 129) KOPFER, Zeitschr. anal. Chem. 17, pag. 1. 130) GRÜNE, DINGL. pol. Journ. 198, pag. 520. 131) FABRE, DINGL. pol. Journ. 290, pag. 405. 132) REIMANN, DINGL. pol. Journ. 195, pag. 285. 133) J. THOMSEN, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 294. 134) DÖBEREINER, POGG. Ann. 28, pag. 181. 135) TOPSOE, Ber. 3, pag. 462; Jahresber. 1870, pag. 386; vergl. auch WITTSTEIN, Repert. Pharm. 74, pag. 43. 136) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 344. 137) PROST, Bull. soc. chim. 46, pag. 156; Ber. 19, Ref. pag. 666. 138) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 478; Ann. 79, pag. 40. 139) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (2) 55, pag. 215; Compt. rend. 89, pag. 587; Jahresber. 1879, pag. 1184; vergl. auch BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 3, pag. 267. 140) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 3, pag. 274. 141) GEITNER, Ann. 129, pag. 358. 142) RIBAN, Compt. rend. 85, pag. 283; Jahresber. 1877, pag. 1070. 143) SCHNEIDER, POGG. Ann. 136, pag. 105; 138, pag. 604; 139, pag. 661; 141, pag. 519; 148, pag. 633; 149, pag. 381. 144) E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 1

leichter zugänglich werden, erhebliche Vortheile. Nach einem schon von DESCOTILS (27) empfohlenen Verfahren schmilzt man zu diesem Zwecke das Erz mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Zink zusammen (28) und pulvert die erhaltene spröde Legirung; beim Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure hinterbleiben die Platinmetalle als zartes, schwarzes Metallpulver, ausgenommen die Körner von Osmium-Iridium, die zum grössten Theile unverändert zurückbleiben.

Methoden zur Verarbeitung des Platinerzes anf trockenem Wege sind von DEVILLE und DEBRAY (29) angegeben. Das Erz kann in Kalköfen unter Zusatz von Kalk im Knallgasgebläse geschmolzen werden; fremde Metalle gehen entweder in die Schlacke oder sie verflüchtigen sich und es hinterbleiben Legirungen von 90—97 § Platin mit wechselnden Mengen von Iridium und Rhodium, die für technische Zwecke oft werthvoller sind, als das reine Platin. Auch kann man das Platinerz mit Bleiglanz zusammenschmelzen; derselbe setzt sich zunächst mit dem Eisen des Platinerzes zu Schwefeleisen und metallischem Blei um, welch' letzteres das Platin und die übrigen Metalle auflöst und nur das Osmium-Iridium in Körnern zurücklässt, die sich am unteren Ende des platinhaltigen Regulus ansammeln. Der Schwefel wird durch nachheriges Eintragen von Bleiglätte in die geschmolzene Masse zn schwefliger Säure oxydiert und so entfernt, die Bleiplatinlegierung von dem das Osmium-Iridium enthaltenden unteren Theile des Regulus durch Absägen getrennt und das Blei auf dem Treibherde abgetrieben, das zurückbleibende Platin aber durch Umschmelzen in Kalktiegeln gefeint.

Ein grosses Hinderniss für die technische Verwendung des Platins lag zunächst darin, dass nach den angeführten Prozessen das Platin in feiner Vertheilung meist in Form von Platinschwamm (s. unten pag. 267) erhalten wurde. Die Ueberführung desselben in dichtes Metall von bestimmter Form wurde zunächst in der Weise versucht, dass man leichtflüssige Arsenplatinlegirungen darstellte, diese in Formen goss und dann durch starkes Glühen das Arsen verflüchtigte. Diese in ihrem Ergebniss noch recht unvollkommene Methode wurde ganz verdrängt, als WOLLASTON 1828 die Schweissbarkeit des Platins kennen lehrte und damit die technische Grundlage für die Platinindustrie schuf. Der bei möglichst niederer Temperatur aus Platinsalmiak bereitete Platinschwamm wird durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser sorgfältigst gereinigt und fein zertheilt, wobei genau darauf zu achten ist, dass nicht durch Reiben und Druck glänzende Stellen entstehen, welche eine dichte Schweissung verhindern würden. Der feuchte Schwamm wird zunächst in Metallcylindern durch Stempel mittelst Hammerschlägen oder bei grösseren Mengen mit sehr kräftigen Pressen zusammengedrückt und die so erhaltenen dichteren Scheiben in Muffeln einem starken Cokesfeuer ausgesetzt. Wenn sie Weissgluth erreicht

---

145) GMELIN-KRAUT, 3, pag. 1081. 146) L. PIGEON, Compt. rend. 108, pag. 1009; Ber. 22, Ref. pag. 387. 147) MAGNUS, POGG. Ann. 14, pag. 239. 148) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 70, pag. 1134, 1287; Ann. chim. phys. (4) 21, pag. 351; Ann. Suppl. 8, pag. 242. 149) BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 615; Jahresber. 1878, pag. 112. 150) KANE, BERZ. Jahresber. 24, pag. 238. 151) NILSON, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 260; Ber. 9, pag. 1143. 152) THOMSEN, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 294. 153) MAGNUS, POGG. Ann. 14, pag. 241. 154) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 91, pag. 251. 155) PEYRONE, Ann. 55, pag. 205. 156) THOMSEN, Ber. 2, pag. 668. 157) GRIMM, Ann. 99, pag. 95. 158) HÜNEFELD, SCHWEIGG. Journ. 60, pag. 197. 159) MILLON u. COMAILLE, Compt. rend. 57, pag. 822; Jahresber. 1863, pag. 289. 160) LANG, Journ. pr. Chem. 86, pag. 126. 161) NORTON, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 469; 5, pag. 365. 162) PIGEON, Compt. rend. 110, pag. 77. 163) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 345. 164) ENGEL, Bull. soc. chim. (2) 50, pag. 100. 165) QUESNEVILLE, Monit. scient. (3) 6, pag. 659; Jahresber. 1876, pag. 298. 166) WEBER, Berl. Akad. Ber. 1867, pag. 77; POGG. Ann. 131, pag. 441. 167) TOPSOE, N. Arch. phys. nat. 35, pag. 58; Jahresber. 1868, pag. 273. 168) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (4) 21, pag. 362. 169) BONSDORFF, POGG. Ann. 17, pag. 250. 170) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 118, 197, 247, 345. 171) NILSON, Ber. 9, pag. 1056, 1142. 172) SCHEIBLER, Journ. pr. Chem. 67, pag. 485. 173) JÖRGENSEN u. TOPSOË, GMELIN-KRAUT 3, pag. 1174. 174) MARIGNAC, Jahresber. 1855, pag. 421. 175) PRECHT, POGG. Ann. 131, pag. 441. 176) TOPSOE, N. Arch. phys. nat. 45, pag. 223; Chem. Centralbl. 4, pag. 76. 177) BUNSEN u. KIRCHHOFF, Ann. 119, pag. 107. 178) CROOKES, Chem.

haben, bringt man sie rasch auf den Ambos und schweisst sie durch Hämmern dicht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist das Metall so gleichmässig compact, dass es zu der weiteren Verarbeitung durch Schmieden und Walzen taugt.

Ein grosser Fortschritt in der Platinindustrie datirt von der Einführung der Knallgas-, bezw. Leuchtgas-Sauerstoffflamme zum Schmelzen des Platins. Mehrfache Angaben (30—33) über angeblich erreichte Schmelzung von Platin in gewöhnlichen Windofen- oder Porzellanofenfeuern sind dahin zu deuten (34—37), dass es sich hierbei um leichter schmelzbare Verbindungen des Platins handelt, die durch Aufnahme von Kohlenstoff, Silicium oder Schwefel aus dem Feuerungsmaterial oder der Substanz der Tiegel entstanden waren. Die ersten Schmelzversuche in grösserem Maassstabe unter Anwendung von Knallgas wurden von amerikanischen Chemikern (38—39) ausgeführt, aber erst DEVILLE und DEBRAY (40) machten das Verfahren für die Technik nutzbar. Der von diesen angewandte »Ofen« besteht aus zwei auf einander passenden Blöcken aus gebranntem Kalk. Der untere enthält eine flache Vertiefung, welche zur Aufnahme des Metalles dient, und an einer Seite mit einer Rinne versehen ist, durch welche das geschmolzene Metall ausgegossen werden kann. Auf diesen unteren Theil passt der obere, an dessen Unterseite ein Gewölbe ausgeschnitten ist, so dass er als Dach des Schmelzraumes dient; in der Mitte trägt er eine Durchbohrung, durch welche die Gebläseflamme von oben her in den Schmelzraum eintritt. Die Flamme wird mit Sauerstoff und Leuchtgas, seltener Wasserstoff gespeist, und zwar sind zur Schmelzung von 1 Kgrm. Platin 60—100 Liter Sauerstoff und 300 Liter Leuchtgas erforderlich. Der Kalk bietet als Material der Schmelzöfen nicht nur die Vorzüge, dass er selbst unschmelzbar und dabei ein schlechter Wärmeleiter ist und so Licht und Wärme sehr vollständig ausstrahlt, sondern er wirkt auch in chemischer Hinsicht sehr vortheilhaft reinigend auf das Platin ein, indem er gewisse Verunreinigungen desselben, wie Eisen, Phosphor, Schwefel, Silicium verschlackt und aufsaugt. Das nach diesem Verfahren geschmolzene Platin kann nur noch Rhodium und Iridium enthalten. Es gelang DEVILLE und DEBRAY nach ihrer Methode innerhalb 42 Minuten 23 Pfund russischer Platinmünzen mit einem Verbrauch von 1200 Litern Sauerstoff einzuschmelzen; JOHNSON, MATTHEY u. Co. in London stellten 1862 einen Block reines Platin von 2½ Ctr. Gewicht aus, der in etwa 4 Stunden in einer Charge geschmolzen worden war. Der elektrische Ofen von W. SIEMENS, welcher Temperaturen bis zu 2800° zu erreichen gestattet, ist zur Zeit in den Platinschmelzen noch nicht eingebürgert.

Das im Handel in Form von Platingeräthschaften, Draht uud Blech gehende Platin ist nicht völlig rein, sondern enthält neben Spuren von Verunreinigungen namentlich noch geringe Mengen Iridium. Ein ganz reines Präparat erhält man aus dem käuflichen Metall nach der von v. SCHNEIDER

News 9, pag. 37; Jahresber. 1864, pag. 256. 179) BUNSEN, POGG. Ann. 119, pag. 371. 180) GRAHAM-OTTO (MICHAELIS), IV. Abth. 2. Hälfte, pag. 1187. 181) BÖTTGER, Ann. 47, pag. 344. 182) PITKIN, Chem. News 41, pag. 118; Jahresber. 1880, pag. 362; Journ. Chem. Soc. (2) 196, pag. 46. 183) WELKOW, Ber. 6, pag. 1288. 184) THOMSEN, Ber. 3, pag. 827; 7, pag. 75. 185) TOPSOE, Nouv. Arch. ph. nat. 35, pag. 58; Jahresber. 1868, pag. 273. 186) PRECHT, Zeitschr. anal. Chem. 1879, pag. 509. 187) TOPSOE, Wien. akad. Ber. 69, pag. 261. 188) BIRNBAUM, Jahresber. 1867, pag. 319. 189) SCHRAUF, Ber. 7, pag. 304. 190) WELKOW, Ber. 7, pag. 304. 191) SALM-HORSTMAR, POGG. Ann. 99, pag. 638. 192) NILSON, Ber. 9, pag. 1056, 1142. 193) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 197, 247, 345. 194) JOLIN, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 534. 195) MARIGNAC, Bull. soc. chim. (2) 20, pag. 84. 196) CLEVE, Ber. 11, pag. 910. 197) FRERICHS u. SCHMIDT, Ann. 191, pag. 331. 198) HOLZMANN, Journ. pr. Chem. 84, pag. 80. 199) CROOKES, Jahresber. 1864, pag. 256. 200) BRAUNER, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 58; Jahresber. 1882, pag. 351. 201) TOPSOE, Nouv. Arch. phys. nat. 35, pag. 58; 45, pag. 223; Chem. Centralbl. (3) 4, pag. 76; Jahresber. 1868, pag. 273. 202) J. THOMSEN, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 294. 203) V. MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 13, pag. 404. 204) HALBERSTADT, Ber. 17, pag. 2962. 205) v. BONSDORFF, POGG. Ann. 19, pag. 343. 206) PITKIN, Chem. News 41, pag. 118; Jahresber. 1880, pag. 362. 207) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. (2) 51, pag. 113. 208) CLEMENTI, Jahresber. 1855, pag. 420. 209) TOPSOE, N. Arch. phys. nat. 38, pag. 297; Chem. Centralbl. 1870, pag. 683. 210) KÄMMERER, Ann. 148, pag. 329. 211) MATHER, Sill. Amer. Journ. 27, pag. 257. 212) MOISSAN, Compt. rend. 109,

(24) angegebenen Abänderung des DÖBEREINER'schen Verfahrens. Dasselbe gründet sich darauf, dass die Tetrachloride der Platinmetalle, mit Ausnahme des Platinchlorids, beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien mehr oder weniger leicht in niedere Chlorverbindungen übergehen, welche von Salmiak nicht gefällt werden. Die durch Königswasser erhaltene Platinlösung wird durch Eindampfen mit Salzsäure vom grössten Theile der Salpetersäure befreit, dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und längere Zeit gekocht, wobei die Alkalität unter Bildung von Natriumhypochlorit mehr und mehr verschwindet. Letzteres wird durch Zusatz von etwas Alkohol zerstört und die wolkig getrübte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird von dem Niederschlage, der meist aus olivengrünem Iridiumsesquichlorid besteht, getrennt und mit concentrirter Salmiaklösung gefällt. Aus dem erhaltenen Platinsalmiak wird durch Glühen Platinschwamm erhalten, der in verdünntem Königswasser gelöst und abermals durch Salmiak gefällt wird. Durch Glühen dieses zweiten Niederschlages wird reines Platin erhalten (41).

Eigenschaften. Das reine Platin ist im compakten Zustande weiss, etwas in's Graue spielend, sehr politurfähig und polirt stark glänzend. Es ist etwas weicher als Kupfer, so dass es sich in dünneren Blechen oder Drähten bequem mit der Scheere schneiden lässt, dabei aber von der Zugfestigkeit des Eisens. Es ist hämmerbar und schweissbar, sehr dehnbar und lässt sich wie Gold und Silber zu den feinsten Drähten ausziehen (42) und in dünne Blättchen schlagen.

Das specifische Gewicht des geschmolzenen Platins ist nach Bestimmungen von DEVILLE und DEBRAY (43) 21·48 bis 21·50, bei 17·6°, das nur durch Schweissen vereinigte Metall ist etwas leichter (21·25 bis 21·4). Die specifische Wärme ist nach REGNAULT = 0·03243, nach DULONG und PETIT 0·0314, nach VIOLLE (44), bei $t° = 0·0317 + 0·000012\,t$. Die Wärmeleitungsfähigkeit des Platins ist gering, nach WIEDEMANN und FRANZ (45) etwa so gross, wie die des Bleies, nämlich 84, nach CALVERT und JOHNSON (46) aber 379, wenn jene des Silbers = 1000 gesetzt wird. Die Ausdehnung beim Erwärmen von 0—100° beträgt 0·002658 des Volumens (MATTHIESSEN) (47), der lineare Ausdehnungscoëfficient für das geschmolzene Metall nach FIZEAU (48) bei 40° = 0·00000899, für das gehämmerte nach CALVERT und JOHNSON (46) zwischen 0—100° = 0·00000881. Das elektrische Leitungsvermögen ist nach BECQUEREL (49), bei 12—13° = 8·042, wenn Silber = 100,

pag. 807. 213) BLOMSTRAND, Chem. der Jetztzeit, pag. 352; Journ. pr. Chem. (2) 3, pag. 186. 214) MICHAELIS, GRAHAM-OTTO's Lehrb. IV. Abth. 2. Hälfte, pag. 1177 u. f. 215) NILSON, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III; Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 172; Ber. 10, pag. 930; 11, pag. 879. 216) LANG, Journ. pr. Chem. 83, pag. 415. 217) NILSON, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 241; Ber. 9, pag. 1722; 10, pag. 934. 218) NILSON, Ber. 10, pag. 934. 219) TOPSOE, Jahresber. 1879, pag. 307. 220) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. (2) 3, pag. 214. 221) GROTH, Zeitschr. f. Kryst. 4, pag. 469. 222) LIEBIG, Ann. 23, pag. 23. 223) LITTON u. SCHNEDERMANN 42, pag. 316. 224) BIRNBAUM, Ann. 139, pag. 164; 152, pag. 137; 159, pag. 116. 225) DÖBEREINER, Journ. pr. Chem. 15, pag. 315. 226) LANG, Journ. pr. Chem. 83, pag. 415. 227) BIRNBAUM, Ann. 152, pag. 142. 228) SCHOTTLÄNDER, Ann. 140, pag. 200. 229) JOCHUM, Chem. Centralbl. 1885, pag. 642. 230) ENGEL, Compt. rend. 91, pag. 1068. 231) BIRNBAUM, Ann. 139, pag. 172. 232) W. GIBBS, Sill. Amer. Journ. (3) 14, pag. 61; Ber. 10, pag. 1384. 233) ROUSSEAU, Compt. rend. 109, pag. 144. 234) SCHNEIDER, POGG. Ann. 136, pag. 105; 138, pag. 604, 618; 139, pag. 661; 141, pag. 519; 148, pag. 633; 149, pag. 381. 235) DÖBEREINER, POGG. Ann. 28, pag. 180. 236) FR. DÖBEREINER u. FR. WEISS, Ann. 14, pag. 21. 237) HERSCHEL, Ann. 3, pag. 317. 238) TOPSOE, Ber. 3, pag. 462. 239) JOHANNSEN, Ann. 155. pag. 204. 240) E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 1. 241) A. W. HOFMANN, Philos. Trans. (1851) 2, pag. 357; Ann. 79, pag. 39. 242) WELTZIEN, Ann. 97, pag. 19. 243) KOLBE, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 217. 244) GRIMM, Ann. 99, pag. 67. 245) MAGNUS, POGG. Ann. 14, pag. 242. 246) GROS, Ann. 27, pag. 241; Ann. chim. phys. (2) 69, pag. 204. 247) RIESET,

nach MATTHIESSEN (50) 10·53 bei 20·7°. Der Leitungswiderstand des Platindrahtes beträgt nach ARNDTSEN (51) (wenn der des Kupfers bei 0° = 100 gesetzt wird) bei 0° = 678·11, bei 100° = 900·01, bei 200° = 1121·01; nach J. MÜLLER (52), bei 21° = 1985, bei schwacher Glühhitze = 4300, bei heller Rothglut = 5050, bei heller Gelbglut = 6000 (bezogen auf Kupferdraht) (bei 21° = 900).

Der Schmelzpunkt des Platins liegt nach DEVILLE und DEBRAY etwa bei 2000°, nach neueren Bestimmungen von VIOLLE (53) beträgt er jedoch nur 1775°, jedenfalls ist Platin nächst dem Palladium das leichtest schmelzbare unter den Platinmetallen. Die Schmelzwärme für 1 Grm Platin beträgt 27·18 Cal. In sehr dünnen Drähten lässt sich Platin schon in der Stichflamme des Löthrohrs schmelzen, grössere Mengen aber nur mittelst des Knallgas- oder Sauerstoff-Leuchtgasgebläses.

Beim Erkalten nach der Schmelzung zeigt es die Erscheinung des Spratzens. Unter normalen Bedingungen ist Platin auch in den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht flüchtig, wohl aber in Form gewisser Verbindungen, beispielsweise bei Anwesenheit von Chlorgas (54). Aehnlich verhält es sich wohl, wie schon oben (pag. 263) erwähnt, mit der beobachteten Schmelzbarkeit in gewöhnlichen Feuern; sie ist eine Folge der Aufnahme von Kohlenstoff oder Silicium durch das Platin (34, 37, 55, 56).

Das Platin krystallisirt regulär (54, 57, 58, 59), meist in Formen des Würfels, Octaëders, Dodekaëders und Pyramidenwürfels. Verarbeitetes Platin, namentlich wenn dasselbe längere Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt war, zeigt im Innern krystallinische Struktur (60 – 63), die auch beim Anätzen der Oberfläche mit Königswasser sichtbar wird

Beim Glühen eines Platindrahtes in Chlorgas bilden sich neben Platinchlorid Krystalle von Platin (64).

Von Sauerstoff wird Platin auch in der Glühhitze nicht angegriffen, wohl aber wird dieser und andere Gase von Platin absorbirt (»occludirt«). Nach GRAHAM (65) occludirt Platin bei Rothglut nur das 5- bis 6fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff, Sauerstoff aber gar nicht, nach BERTHELOT (66) bindet es das 80fache, bezw. 120fache Volumen Wasserstoff unter Bildung bestimmter

---

Compt. rend. 10, pag. 870; 11, pag. 711; 18, pag. 1100; Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 417. 248) PEYRONE, Ann. 51, pag. 1; 55, pag. 205; 61, pag. 178; Cimento 2, pag. 387. 249) HABERLAND u. HANEKOP, Ann. 245, pag. 235. 250) GERHARDT u. LAURENT, Compt. rend. 1850, pag. 273; Ann. Chem. 76, pag. 307. 251) RAEWSKY, Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 278; Ann. 68, pag. 316. 252) BERZELIUS, BERZ. Jahresber. 19, pag. 272; 21, pag. 106; 22, pag. 108; 25, pag. 114. 253) CLAUS, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, pag. 35; Petersb. Akad. Bull. 13, pag. 97; Ann. 98, pag. 317; 107, pag. 129; N. Petersb. Bull. 4, pag. 453. 254) CLEVE, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsal. (3) 6, V. 1866; Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 12; Kon. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 7, No. 6 u. 7 (1868); 10, No. 9 (1871); Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 482; Ber. 4, pag. 70, 639, 673; 6, pag. 1468; Oefvers. af Vet. Ak. Förh. 1870, pag. 777, 883. 255) BLOMSTRAND, Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, pag. 279 u. f., 407. Oefvers. af Vet. Ak. Förh. 1869, pag. 244; Ber. 2, pag. 202; 4, pag. 41, 639, 673; 6, pag. 1469; Journ. pr. Chem. (2) 3, pag. 207. 256) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 345; (2) 33, pag. 489. 257) CLAUS, Journ. pr. Chem. 63, pag. 99. 258) BLOMSTRAND, Ber. 4, pag. 40, 639, 673; 6, pag. 1469. 259) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 489. 260) CLEVE, Oefvers. Ak. Förh. 1870, pag. 783; K. Svensk. Vet. Ak. Handl. 10, pag. 6 u. 72. 261) ODLING, Ber. 3, pag. 685, Chem. News 21, pag. 269, 289. 262) COSSA, Atti d. Acad. d. Linc. Rendic. 1, pag. 318, 319; Ber. 18, Ref. pag. 429; Ber. 23, pag. 2503. 263) S. G. HEDIN, Dissert. Lund; Ber. 20, Ref. pag. 108. 264) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 521, 531, 535. 265) REISET, Compt. rend. 11, pag. 711; 18, pag. 1100; Ann. chim. phys. (3) 11,

Verbindungen; BERLINER (67) dagegen fand, dass gewöhnliches Platinblech etwa das 127 fache seines Volumens an Wasserstoff occludirt; vorher vollständig von Gasen befreites und an der Oberfläche sorgfältig gereinigtes aber nimmt sein 200 faches Vol. Wasserstoff, sein 80 faches Vol. Sauerstoff oder Kohlenoxyd auf, während Palladium unter gleichen Bedingungen 800 Vol. Wasserstoff, 120 Vol. Sauerstoff absorbirt. Die ganze Menge des occludirten Gases wird nur sehr schwer (beim anhaltenden starken Glühen im Vacuum) vollständig abgegeben; in gewöhnlichem Zustande hält Platin noch das 80 fache, Palladium das 110 fache seines Volumens an Gas occludirt.

Mit der hohen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff hängt auch die Durchlässigkeit des Platins für dieses Gas zusammen (68); dieselbe beträgt nach GRAHAM (69) für das Quadratmeter Oberfläche bei 1·1 Millim. Wandstärke in heller Rothglut 489·2 Cbcm. Wasserstoff in der Minute. Andere Gase werden dagegen nicht oder doch nicht in bemerkenswerther Menge durchgelassen.

Das Platin wird von reiner Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure (70) auch in der Wärme nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht (26) zu Platinchlorid gelöst. Die grössere oder geringere Reinheit des Metalls und der Grad seiner Vertheilung beeinflussen die Löslichkeit übrigens oft recht bemerkenswerth. So wird dasselbe beim Legiren mit selbst geringen Mengen von Iridium und auch Rhodium widerstandsfähiger gegen Säuren, namentlich auch gegen Königswasser, während es andrerseits mit sehr viel Silber legirt sich in Salpetersäure löst (71, 72). Das durch Zink aus seinen Lösungen in sehr fein vertheilter Form niedergeschlagene Platin löst sich ebenfalls erheblich in Salpetersäure (73); auch kochende concentrirte Schwefelsäure, die etwas salpetrige Säure enthält, löst kleine Mengen von Platin auf (70). Chlor, Brom und Jod greifen das Platin gleichfalls an und zwar die beiden ersten sowohl auf nassem als auf trockenem Wege. So löst ein Gemisch von Brom oder Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure das Platin mindestens ebenso energisch wie Königswasser (74), und beim Einleiten von Chlorgas in Salzsäure, in welcher Platinschwamm zertheilt ist, löst sich dieser (75).

pag. 417. 266) THOMSEN, Jahresber. 1868, pag. 278. 267) COSSA, Gazz. chim. ital. 17, pag. 1; Ber. 20, Ref. pag. 462. 268) COSSA, Ber. 23, pag. 2503. 269) CAHOURS u. GAL, Compt. rend. 70, pag. 1381. 270) CLAUS, Ann. 107, pag. 138. 271) BUCKTON, Journ. Chem. Soc. 5, pag. 213; Ann. 84, pag. 270. 272) MILLON u. COMMAILLE, Compt. rend. 57, pag. 822; Jahresber. 1863, pag. 289. 273) PEYRONE, Ann. 51, pag. 14. 274) CLEVE, Jahresber. 1867, pag. 321. 275) BIRNBAUM, Ann. 152, pag. 143. 276) THOMSEN, GMELIN-KRAUT III, pag. 1115. 277) PEYRONE, Ann. 55, pag. 209. 278) GRIMM, Ann. 99, pag. 67. 279) HADOW, Journ. Chem. Soc. (2) 4, pag. 345; Journ. pr. Chem. 100, pag. 30. 280) JÖRGENSEN, GMELIN-KRAUT III, pag. 1106. 281) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 345. 282) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 378. 283) GERDES, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 257; DRECHSEL, ib. pag. 277. 284) E. V. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 18, pag. 305. 285) SCHRÖTTER, Jahresber. 1849, pag. 246. 286) CLARKE u. JOSLIN, Amer. Chem. Journ. 5, pag. 231; Chem. News 48, pag. 285. 287) BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 47. 288) SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 482; 18, pag. 101, 148. 289) COCHIN, Compt. rend. 86, pag. 1402. 290) GIBBS, Amer. Chem. Journ. 8, pag. 289. 291) CHRISTOFLE, Recherches sur les combin. de l'antimoine, Göttingen 1863. 292) ZEISE, Journ. pr. Chem. 20, pag. 209. 293) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 100; 21, pag. 350; Journ. pr. Chem. 107, pag. 126; s. a. Compt. rend. 70, pag. 1134, 1287; Ann. Suppl. 8, pag. 242, 294) GUYARD, Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 510; Jahresber. 1876, pag. 292. 295) WINKLER, Journ. pr. Chem. 91, pag. 203. 296) WÖHLER u. DEVILLE, Ann. 101, pag. 113. 297) DESCOTILS, Ann. chim. (1) 67, pag. 88. 298) MARTIUS,

Die Einwirkung von trockenem Chlor und Brom nimmt anfänglich mit der Temperatur zu, von 300° bis zur Gelbglut sinkt sie aber auf Null herab, um von 1300° an zu steigen und bei 1600—1700° sehr energisch zu werden (76). Schwefel, Phosphor und Arsen verbinden sich in erhöhter Temperatur direkt mit dem Platin; beim Glühen mit Kieselsäure und Kohle entsteht eine Siliciumverbindung (77) desselben, ebenso beim Erhitzen mit graphitartigem oder amorphem Silicium (299).

Die unedlen, leicht schmelzbaren Metalle, wie Zink, Blei u. s. w., auch Kalium und Natrium (78), legiren sich in der Hitze mit Platin unter Bildung von relativ leicht schmelzbaren Legirungen. Schmelzende Alkalihydroxyde und Alkalinitrate, ebenso Barythydrat, greifen das Platin ebenfalls an, wobei Oxydation desselben stattfindet (s. Platinate).

Platinschwamm. Mit diesem Namen bezeichnet man das metallische Platin in der porösen Form, in welcher es beim Glühen des Platinsalmiaks oder überhaupt solcher Platinverbindungen hinterbleibt, welche sich hierbei unter Zurücklassung von metallischem Platin und unter Verflüchtigung ihrer übrigen Bestandtheile zersetzen.

Der auf diese Weise erhaltene Platinschwamm stellt eine pulverige oder schwammige, locker zusammenhängende, graue und glanzlose Masse dar, die beim Reiben im Achatmörser oder unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Das metallische Platin existirt ferner noch in einer dritten, physikalisch von dem dichten Platin und dem Platinschwamm unterschiedenen Modification, dem Platinmohr oder Platinschwarz. Es wird in dieser Form nach verschiedenen Verfahren (79—87) erhalten, die sich im Wesentlichen auf die Fällung des Metalls aus der Lösung seiner Salze durch Reduction und auf die Abscheidung aus der Zinklegirung zurückführen lassen. Zur Darstellung auf nassem Wege wählt man meist Platinchloridlösung und reducirt diese mit metallischem Magnesium (79), Zink oder Eisenpulver (80) oder mit Natronlauge und Eisenvitriol (81) oder mit kohlensaurem Natrium und Zucker oder Weinsäure. Einen sehr wirksamen Platinmohr erhält man nach O. LOEW (82) durch Auflösen von 50 Grm. Platinchlorid in Wasser auf 50—60 Cbcm. Lösung und Zusatz von 70 Cbcm. des käuflichen, 40—45proc. Formaldehyds. Zu diesem Gemische fügt man allmählich und unter guter Kühlung 50 Grm. Aetznatron, gelöst im gleichen Gewichte Wasser. Der grösste Theil des Metalls scheidet sich sofort ab, man lässt jedoch

---

Ann. 109, pag. 79. 299) WARREN, Chem. News 60, pag. 5; Ber. 22, Ref. pag. 654. 300) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385. 301) DEBRAY, Compt. rend. 104, pag. 1470; Ber. 20, Ref. pag. 454. 302) BAUER, Ber 3, pag. 836; 4, pag. 449. 303) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 90, pag. 1195; Jahresber. 1880, pag. 368. 304) DODÉ, Ber. 6, pag. 1273. 305) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. 1859, pag. 611. 306) HÉLONIS, Ber. 6, pag. 42. 307) MATTHEY, Chem. News 61, pag. 111. 308) SKEY, Chem. News 22, pag. 282; Jahresber. 1870, pag. 1171. 309) KROUCHKOLL, Ber. 14, Ref. pag. 162. 310) CASAMAJOR, Amer. Chem. Journ. 6, pag. 540; Jahresber. 1876, pag. 282. 311) JOULE, Journ. Chem. Soc. (2) 1, pag. 378; Jahresber. 1863, pag. 280. 312) PELOUZE, Compt. rend. 49, pag. 896; Journ. pr. Chem. 80, pag. 499. 313) MATTHEY, Roy. Soc. Proc. Lond. 28, pag. 463, Jahresber. 1879, pag. 1102. 314) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 81, pag. 839; Jahresber. 1875, pag. 232. 315) MORIN, Compt. rend. 78, pag. 502; DINGL. pol. Journ. 213, pag. 337. 316) DESMOUTIS, Polyt. Centralbl. 1858, pag. 1451. 317) NEWTON, DINGL. pol. Journ. 148, pag. 415. 318) CAMPARI, Ber. 15, Ref. pag. 958. 319) CLASSEN, Ber. 17, pag. 2477. 320) DIRVELL, Bull. soc. chim. 46, pag. 806; Ber. 20, Ref. pag. 341.

noch 12 Stunden stehen, filtrirt dann auf einem Saugtrichter ab und wäscht aus, bis das Waschwasser schwarz abzulaufen beginnt. Nun unterbricht man das Auswaschen und lässt den feuchten Niederschlag einige Stunden auf dem Filter stehen. Er erwärmt sich unter Aufnahme von Sauerstoff freiwillig auf etwa 40°, die Masse wird locker und porös und kann dann leicht bis zum Verschwinden jeder Spur Chlornatrium gewaschen werden, was für die Güte des Präparats sehr wesentlich ist. Schliesslich wird der Platinmohr abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Statt des Wasserstoffplatinchlorids lassen sich auch einige andere Platinverbindungen verwenden. So kann Platinchlorür in Kalilauge gelöst und mit Weingeist (83) oder Glycerin (84) reducirt werden. Ebenso liefert Kaliumplatinchlorid beim Erhitzen mit Aetzkali und Weingeist, Platinsalmiak beim Digeriren mit Zink (85) in salzsaurer Lösung Platinmohr. Der rohe Platinmohr wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salpetersäure, Kalilauge und Wasser gereinigt und stellt so ein höchst feines, schwarzes, stäubendes und schmutzendes Pulver dar, vom spec. Gew. 15·78—17·57.

Von gleichem Aussehen wird er erhalten durch Zusammenschmelzen von Platin mit dem doppelten Gewichte Zink (86) und Ausziehen der gepulverten Legirung erst mit Schwefelsäure, dann mit stark verdünnter Salpetersäure. Auch der Platinmohr nimmt beim starken Reiben Glanz und weisse Farbe an.

Das fein zertheilte Platin, wie es als Platinschwamm durch Glühen von Platinsalmiak erhalten wird, noch mehr aber der Platinmohr, besitzt die Fähigkeit, eine Reihe von chemischen Reactionen zu bewirken, die man, weil das Metall dabei keine nachweisbare chemische Veränderung erleidet, auf eine sogen. Contaktwirkung oder katalytische Kraft zurückführt (88). So vermag es Gase auf seiner Oberfläche zu condensiren und der in dieser Weise verdichtete Sauerstoff wirkt mit grosser Lebhaftigkeit auf oxydable Körper (89—92), so eine Anzahl von Gasarten, namentlich Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Weingeist- oder Aetherdampf u. a. m., wobei durch die Reactionswärme das Platin in's Glühen geräth und häufig die Entzündung des brennbaren Gasgemenges bewirkt. Döbereiner gründete 1823 auf dieses Verhalten die Construction seiner bekannten Zündmaschine, bei welcher ein Strom von Wasserstoffgas, auf Platinschwamm geleitet, diesen zum Glühen bringt und hierdurch selbst entzündet wird; 1822 empfahl er die Oxydation des verdünnten Alkohols durch Platinschwarz zu Essigsäure zur fabrikmässigen Bereitung von Essigsäure und Essig. Auch das compakte Platin zeigt, wenn auch in geringerem Grade, katalytische Eigenschaften. Die katalytische Wirkung des Platinblechs auf Knallgas beginnt bei 180—190°, wenn die Oberfläche desselben aber völlig rein ist, in geringem Maasse schon bei gewöhnlicher Temperatur; dünnes Blech wirkt bei gleicher Oberfläche stärker als dicker Draht (67). Glühende Platintiegel glühen in der Nähe des Dochtes auch nach dem Auslöschen der Flamme weiter; auf dieses Verhalten gründet sich die Davy'sche Glühlampe, die in neuester Zeit als G. Jäger's Ozonlampe eine Wiederauferstehung gefeiert hat.

Die Menge Sauerstoff, welche im Platinmohr durch Occlusion verdichtet ist, haben Döbereiner und Henry bei zwei verschiedenen Präparaten zu 172·8 bezw. 253·44 Vol. auf 1 Vol. Platinmohr bestimmt, was einen Zustand der Condensation anzeigt, der ungefähr 700—1000 Atmosphären Druck entspricht.

Das Spectrum des Platins ist bei Anwendung von Elektroden aus diesem Metall nur bei sehr starken Funken zu erhalten, leicht dagegen, wenn man die

Entladung durch die Lösung des Chlorids gehen lässt. Die hellsten Linien liegen im Gelb und Grün (Lecoq de Boisbaudran).

Das Atomgewicht des Platins wurde 1826 von Berzelius (93) durch Analyse des Kaliumplatinchlorids zu 196·8 bestimmt, 1852 von Andrews (94) aus der gleichen Verbindung zu 197·9. 1880 fand jedoch K. Seubert (95) durch Analyse des Kaliumplatinchlorids sowohl als des Platinsalmiaks die Zahl 194·46. Dieser, der bis dahin geltenden Atomgewichtszahl gegenüber erheblich geringere Werth steht im Einklang mit den Forderungen des periodischen Systems, nach welchen das Atomgewicht des Platins zwischen jenem des Iridiums (= 192·5) und des Goldes (= 196·7) liegen muss. Er wurde bald darauf (1884) von Halberstadt (96) bestätigt, der ausser den von Seubert angewendeten Salzen auch das Platinbromid und einige seiner Doppelverbindungen zur Atomgewichtsbestimmung mit heranzog und als Mittel zahlreicher Versuche die Zahl 194·57 fand (97).

Das Symbol des Platins ist Pt.

Das Platin tritt in seinen einfachen Verbindungen zwei- und vierwerthig aut und zwar sind die von dem vierwerthigen Platin sich ableitenden Platini- oder Platinoxydverbindungen beständiger und darum auch praktisch wichtiger als die Platino- oder Platinoxydulsalze. Die eigenthümlichen und gut charakterisirten Halogen-Doppelverbindungen dieser beiden Reihen lassen sich aber auch als Verbindungen von sechs- und achtwerthigem Platin auffassen, z. B.

$$\overset{II}{Pt}\overset{I}{R}_2 \cdot 2\overset{I}{M}\overset{I}{R} = \overset{I}{M}_2\overset{VI}{Pt}\overset{I}{R}_4; \quad \overset{IV}{Pt}\overset{I}{R}_4 \cdot 2\overset{I}{M}\overset{I}{R} = \overset{I}{M}_2\overset{VIII}{Pt}\,\overset{I}{R}_6.$$

Verwendung. Das Platin findet in der Chemie eine ausgedehnte Anwendung. So als compaktes Metall zur Anfertigung von Geräthschaften, wie Schalen, Tiegel, Draht und Blech, für den Laboratoriumsgebrauch und für die chemische Grossindustrie, namentlich auch in Form der grossen Platindestillirblasen für die Destillation der Schwefelsäure. Die grosse Widerstandsfähigkeit des Metalls gegen chemische Einflüsse und seine Strengflüssigkeit machen es hierzu besonders geeignet und seit die Technik die Bearbeitung selbst bedeutender Mengen des Metalls gelernt hat, haben sich die Platingeräthschaften mehr und mehr als unentbehrliche Hülfsmittel des Chemikers eingebürgert. Die Platingefässe bedürfen jedoch, wenn sie längere Zeit ihren Dienst thun sollen, einer sorgfältigen Behandlung. So ist namentlich alles Glühen und Schmelzen von Metallen oder von Gemengen leicht reducirbarer Metallsalze mit reducirenden Stoffen zu vermeiden, ebenso von Körpern, welche beim Erhitzen Chlor, Schwefel, Phosphor oder Arsen abgeben, da diese Elemente mit Platin, wie oben erwähnt, leicht schmelzbare Verbindungen eingehen oder das Metall in anderer Art angreifen. Aus dem gleichen Grunde dürfen in Platingefässen auch keine ätzenden Alkalien oder Stoffe, die bei hoher Temperatur in solche übergehen, geschmolzen werden, also namentlich auch kein Salpeter, Cyankalium u. dergl. Auch die Einwirkung der Flammen (98) auf das Metall ist zu beachten. So greifen namentlich leuchtende Flammen stark an, wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von Kohlenstoffplatin, wodurch die Oberfläche porös und rauh gemacht wird; in Berührung mit glühenden Kohlen wird Silicium aufgenommen und Siliciumplatin gebildet. Aber auch die Spiritusflamme und die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners bewirken allmählich ein Mattwerden der blanken Oberfläche des Metalls (99), wohl in Folge molekularer Umlagerung. Es empfiehlt sich, die Oberfläche der Tiegel, namentlich aber den von der Flamme vorwiegend getroffenen Boden derselben, durch Scheuern mit rundkörnigem See-

sand stets blank zu erhalten. Hartnäckigere Flecken lassen sich meist dadurch entfernen, dass man saures Kaliumsulfat oder Borax, auch wohl Ammoniummagnesiumchlorid (100) oder ein Gemisch von Borfluorkalium und Borsäure (101) in den Tiegeln schmilzt. Durchlöcherte oder rissig gewordene Tiegel lassen sich zuweilen durch Löthung mit Gold (102) oder auch Schweissen mit Platin (103) wieder gebrauchsfähig machen.

Die Versuche, die theuren Platingeräthe durch solche aus anderen Metallen zu ersetzen, welche mit Platinblech plattirt (103, 104) sind, haben zu keinem befriedigenden Ergebniss geführt, dagegen hat sich die Platinplattirung und Verplatinirung als schützender Ueberzug gegen Witterungseinflüsse u. dgl. bewährt bei Blitzableiterspitzen, Wageschalen, Gewichten u. dergl. Die Verplatinirung (105—112) geschieht entweder durch Aufreiben der Platinirungsmasse (meist ein Gemenge von Platinsalmiak und Weinstein) auf den betr. Gegenstand, oder durch Sieden des Letzteren in der Platinirungsflüssigkeit oder endlich auf galvanischem Wege. Als Platinirungslösungen werden meist Auflösungen von Platinchlorid mit Zusatz von freiem Alkali und reducirenden organischen Substanzen verwendet. Auch Porzellan (113) und Glas (114—124) lassen sich mit Ueberzügen von Platin versehen, die dann häufig mit einem Metallsalzflusse eingebrannt werden. Theils dienen die so erhaltenen glänzenden Metallüberzüge dekorativen Zwecken, wie in der Porzellanmalerei (114, 115, 125—127), der Darstellung von Schmuckglas, von Platinspiegeln (128), theils haben sie chemisch-technische Bedeutung, wie bei der Ueberkleidung von Porzellanschalen, die zu chemischen Arbeiten dienen sollen.

Eine sehr ausgedehnte Verwendung fand das gediegene Platin eine Zeit lang zur Prägung von Münzen. 1828 begann die russische Regierung mit der Ausgabe von Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücken aus Platin, aber schon 1845 wurde dieselbe, nachdem im Ganzen 14250 Kgrm. Metall ausgeprägt worden waren, wieder aufgegeben, weil die wechselnde Ausbringung an Platin einerseits und die starke Nachfrage nach dem Metalle zu technischen Zwecken andererseits den Curs dieser Münzen sehr veränderlich machten. Die Menge des jährlich gewonnenen Metalls unterliegt erheblichen Schwankungen und mag im Mittel etwa 2600 Kgrm. betragen im Werthe von durchschnittlich 600 Mk. für 1 Kgrm. In jüngster Zeit ist der Preis des Platins zu der ausserordentlichen Höhe von 2200 Mk. für das Kilogramm gestiegen.

Dass das Pariser Normalmeter und ebenso die nach ihm angefertigten Copien aus einer Legirung von 90 Thln. Platin und 10 Thln. Iridium bestehen, wurde schon früher (im Art. Iridium, Bd. V, pag. 370) erwähnt. Eine weitere Verwendung hat Platin in neuerer Zeit in der Elektrotechnik erfahren.

Platinschwamm und Platinmohr finden hauptsächlich als Sauerstoffüberträger, also als Oxydationsvermittler, Verwendung; so bei der DÖBEREINER'schen Zündmaschine, bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, welches Verfahren auch zur fabrikmässigen Gewinnung von Essigsäure vorgeschlagen ist, und bei der Elementaranalyse organischer Körper nach dem Verfahren von KOPFER (129). In letzterem Falle wird »platinirter Asbest«, d. h. ein mit einer dünnen Schicht Platinschwamm überzogener Asbest angewandt. In gleicher Form oder auch als platinirter Bimsstein findet der Platinschwamm Verwendung bei der fabrikmässigen Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (s. dieses), wobei er die direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd SO_2 und Sauerstoff O zu Schwefelsäureanhydrid SO_3 bewirkt.

Salze des Platins haben in der Photographie (130, 131), sowie zur Anfertigung von unauslöschlichen Tinten (132) u. a. m. Verwendung gefunden.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sicherheit sind zwei Oxyde des Platins bekannt: das Platinoxydul PtO und das Platinoxyd, PtO_2; die Existenz eines intermediären Platinoxyduloxyds, $Pt_3O_4 = 2PtO \cdot PtO_2$, ist wenigstens sehr wahrscheinlich.

Platinoxydul, PtO. Man erhält dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen des entsprechenden Hydroxyduls (s. unten) in Gestalt eines grauen Pulvers. Das gleiche Oxyd wird als violettes Pulver erhalten, wenn der Niederschlag, den Kalkwasser in einer Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid im Sonnenlichte bewirkt, geglüht und das entstandene Gemenge von Platinoxydul-Kalk und Chlorcalcium erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure ausgezogen wird (DÖBEREINER). Sowohl durch Erhitzen zur Rothglut, als auch durch reducirende Substanzen wird es leicht in Metall übergeführt; mit Ameisensäure entwickelt es stürmisch Kohlensäure:

$$PtO + HCOOH = Pt + CO_2 + H_2O.$$

Platinhydroxydul oder Platohydroxyd, $Pt(OH)_2$, wird nach J. THOMSEN (133) rein erhalten, wenn eine Lösung von Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4 (1:12) genau mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge Natronlauge (2 Mol. NaOH auf 1 Mol. Salz) gemischt und zum Sieden erhitzt wird. Es bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefliger Säure zu den entsprechenden Oxydulsalzen löst.

Die sich von diesem Oxyd ableitenden

Platinoxydul- oder Plato-(Platino-)salze sind im Ganzen wenig beständig; sie sind meist braun oder roth gefärbt, einige auch farblos. Neben den Halogenverbindungen sind namentlich die Nitrite und Sulfite bemerkenswerth, da sie wohlcharakterisirte und beständige Doppelsalze bilden (s. unten).

Platinoxyd, Platinioxyd, PtO_2. Ein schwarzes Pulver, das durch gelindes Erhitzen des entsprechenden Hydrates erhalten wird.

Platinhydroxyd, Ptatinihydroxyd, $Pt(OH)_4$. Wird nach DÖBEREINER (134), durch Behandeln von Platinoxyd-Natron mit verdünnter Essigsäure erhalten; TOPSOE (135) stellte es durch Abdampfen von Platinchlorid mit kohlensaurem Natrium und Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Essigsäure dar. Frisch gefällt ist es rostfarben, nach dem Trocknen umbrabraun; bei gelindem Erhitzen geht es in das Oxyd PtO_2, bei weiter gesteigerter Temperatur in Platinmetall über. Ein Hydrat der vorstehenden Verbindung, $Pt(OH)_4 \cdot 2H_2O$, wird erhalten, wenn Platinchloridlösung längere Zeit mit viel überschüssigem Natron gekocht und dann die Lösung mit Essigsäure zersetzt wird. Der erst weisse, flockige Niederschlag wird beim Trocknen hellgelb und verliert bei 100° oder neben Chlorcalcium die 2 Mol. Krystallwasser.

Das Platinoxyd ist in Säuren unlöslich, sein Hydrat aber wird sowohl von Säuren als von starken Basen gelöst. Die im ersteren Falle entstehenden Salze, in denen das Platin als basisches Element auftritt, heissen Platinoxyd- oder Platinisalze. Sie sind meist gelb, rothgelb oder gelbbraun gefärbt und vermögen sehr beständige Doppelverbindungen zu bilden.

In seinen Verbindungen mit starken Basen tritt das Platinhydroxyd als Säure (die »Platinsäure« DÖBEREINER's) auf und bildet die Platinate (s. diese).

Platinoxyduloxyd, Pt_3O_4, wird nach S. M. JÖRGENSEN (136) durch Er-

hitzen von entwässertem Natriumplatinchlorid mit kohlensaurem Natrium bis zum beginnenden Schmelzen und Auskochen der Masse mit Wasser, verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Königswasser gewonnen. Es ist in Stücken blauschwarz, als Pulver rein schwarz. Durch Glühen und durch Wasserstoff oder Leuchtgas wird es schon in der Kälte unter Feuererscheinung reducirt. Es sind ferner einige Hydrate dieses Oxyds beschrieben (135, 137, 138).

Verbindungen mit Schwefel.

Von Verbindungen des Platins mit Schwefel sind die dem Oxydul und Oxyde entsprechenden Sulfide PtS und PtS_2 bekannt, sowie ein Sulfid $Pt_2S_3(PtS \cdot PtS_2)$, dessen analoges Oxyd nicht dargestellt ist. Die Sulfide des Platins lösen sich sämmtlich in Schwefelammonium unter Bildung von Sulfosalzen, haben also den Charakter von Sulfanhydriden.

Platinsulfür, Platinmonosulfid, PtS. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel unter Abschluss der Luft bis zur Verflüchtigung des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels. Auch aus Platinschwamm und Schwefel, sowie durch Erhitzen von 1 Thl. Platin mit 10 Thln. Schwefelkies und 1 Thl. Borax auf Rothglut, kann diese Verbindung erhalten werden (139). Auf trockenem Wege dargestellt, bildet sie eine graue, etwas metallglänzende Masse vom spec. Gew. 6·2. Durch Zersetzung von Platinchlorür mit Schwefelwasserstoff oder einem Sulfhydrat bei Anwesenheit von Wasser wird das Platinsulfür als schwarzer Niederschlag erhalten (BERZELIUS). Es verändert sich auch in feuchtem Zustande nicht an der Luft und wird von Säuren selbst bei Siedehitze nicht angegriffen; beim Erhitzen an der Luft hinterlässt es metallisches Platin, in einem Wasserstoffstrome beginnt die Reduction schon bei 19° unter Erglühen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Platinsulfid, Platindisulfid, PtS_2. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumplatinchlorid oder trägt man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid tropfenweise in die Auflösung eines Sulfhydrates ein, so fällt Platinsulfid als braunschwarzer Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird, wobei, wenn das Trocknen an der Luft geschieht, eine theilweise Oxydation stattfindet. Auch durch Digestion von 1 Thl. Platinchlorid mit 4 Thln. Weingeist und 5 Thln. Schwefelkohlenstoff in einer starken Flasche (140), sowie beim Erhitzen einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Wasserstoffplatinchlorid im Rohre auf 200° (141), wird diese Verbindung als schwarzer, voluminöser Niederschlag erhalten. Auch tritt sie unter den Zersetzungsprodukten des Schwefelplatinnatriums und der Schwefelplatinwasserstoffsäure auf (s. daselbst) und bildet dann stahlgraue Nadeln vom spec. Gew. 5·27.

Durch Erhitzen bei Luftabschluss geht das Platinsulfid unter Verlust von Schwefel in das Sulfür PtS über, an der Luft geglüht hinterlässt es Platin. Von energischen Oxydationsmitteln wie Chlorgas, rauchende Salpetersäure, Königswasser, schmelzendes Kaliumchlorat oder Salpeter, wird es zersetzt, bezw. zu Platinisulfat oxydirt; das frisch gefällte wird von Alkalisulfiden zu Sulfosalzen gelöst (142), aus deren Lösungen verdünnte Säuren wieder das Sulfid abscheiden.

Platinsulfürsulfid, Platinsesquisulfid, Pt_2S_3. Schwefelplatinwasserstoff liefert nach SCHNEIDER (143) bei der freiwilligen Oxydation dieses Sulfid als stahlgraues Metallpulver vom spec. Gew. 5·52:

$$H_2Pt_4S_6 + O = 2Pt_2S_3 + H_2O.$$

Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es wie Zunder, wird von Säuren, ausgenommen Königswasser, nicht angegriffen, von Wasserstoff leicht reducirt. SCHNEIDER hat ferner noch ein Sulfid, $Pt_5S_6 (= 4 PtS \cdot PtS_2)$, als dunkelstahlgraue metallglänzende Prismen erhalten.

Platinoxysulfide (144). Platinsulfid oxydirt sich bei längerem Liegen an der Luft, wobei sich Hydrate des für sich nicht bekannten Platinoxysulfids, PtSO, bilden. Dieselben stellen, im Kohlensäurestrom getrocknet, schwere schwarze Pulver dar, welche auf je 1 PtSO 1 oder $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten und dasselbe erst unter Zersetzung der Verbindung verlieren. Ihre Constitution kann durch die Formeln

$$PtS(OH)_2 \text{ und } \begin{array}{l} PtS{<}^{OH}_{} \\ {>}O \\ PtS{<}_{OH} \end{array},$$

ausgedrückt werden; nur die letztere Verbindung ist indess mit Sicherheit nachgewiesen.

Die Oxysulfide des Platins wirken stark oxydirend; so werden Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, gasförmige schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur und meist unter starker Wärmeentwicklung verbrannt, Ammoniak unter Oxydation zu salpetriger und Salpetersäure absorbirt. Auch Eisenoxydulsalze und eine Reihe organischer Verbindungen, wie Alkohol, Methylalkohol, Toluol erleiden eine Oxydation.

Sulfoplatinate, s. unten bei den Platinaten.

Platinselenid, PtSe (?), entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente als graues, unschmelzbares Pulver (BERZELIUS) (145). Wird Platinschwamm mit Selen gemengt, das Gemisch mit Arsenchlorür übergossen und sodann Chlorgas bis zur Lösung eingeleitet, die Lösung hierauf einige Stunden im Rohre auf 250° erhitzt, so entsteht eine Verbindung von Platinchlorid und Selenchlorür (146). Dieselbe hinterlässt beim Erhitzen auf 360° im Chlorstrome Platinchlorid, $PtCl_4$.

Verbindungen mit den Halogenen.

a) Chloride.

Von Chloriden des Platins sind zwei bekannt, welche sich je von dem zweiwerthigen und vierwerthigen Platinatome ableiten lassen und daher dem Oxydul und dem Oxyde des Platins entsprechen. Durch Anlagerung von Salzsäure oder von Chloriden vermögen beide Platinchloride Doppelverbindungen zu bilden, die auch als Platinhalogenwasserstoffsäuren und deren Salze aufgefasst werden können.

Platinchlorür, Platochlorid, $PtCl_2$. Wird eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid zur Trockne verdampft und die zerriebene Masse unter fortwährendem Umrühren in einer Porzellanschale auf den Schmelzpunkt des Zinns erhitzt, bis kein Chlor mehr entweicht, so hinterbleibt Platinchlorür als graugrünes Pulver [BERZELIUS (145)]. Wird das Erhitzen unterbrochen, ehe noch das Platinchlorid zum grössten Theile zersetzt ist, so löst sich die Masse mit tief dunkelbrauner Farbe in Wasser [nach MAGNUS (147) vielleicht eine Verbindung von Platinchlorür und Platinchlorid], aus welcher Lösung sich beim Abdampfen das Platinchlorür als braunes Pulver abscheidet. Durch directe Vereinigung der Elemente wird das Platinchlorür beim Ueberleiten von Chlorgas über Platinschwamm, der in einer Glasröhre auf 240—250° erhitzt wird, bis zur Sättigung erhalten [SCHÜTZENBERGER (148)]. Auch durch Zersetzung des Natriumplatosulfits von LITTON und SCHNEDERMANN (s. dies.) mit Salzsäure wird Platinchlorür erhalten (LIEBIG), ebenso gewinnt man durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Platinchlorid bis zur Rothfärbung eine Auflösung von Platinchlorür, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung seiner Verbindungen dienen kann.

Das Platinchlorür ist ein braunes oder graugrünes Pulver vom spec. Gew. 5·87 (BÖDEKER), unlöslich in Wasser, aber löslich in heisser Salzsäure, namentlich die

braune Modification; Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht ein. Beim trockenen Erhitzen zerfällt das Platinchlorür in Metall und Chlorgas. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 22600 Cal. [BERTHELOT (149)]. Wässeriges Kalihydrat führt in schwarzes Hydroxydul über. Ein basisches Platinchlorür der Formel $PtCl_2 \cdot (3)PtO$ will KANE (150) als schwarzes Pulver erhalten haben beim Abrauchen von Platinchlorid mit conc. Schwefelsäure und Ausziehen der Masse mit Wasser.

Wasserstoffplatinchlorür, $H_2PtCl_4 = 2HCl \cdot PtCl_2$. Diese Verbindung ist in der Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure enthalten und kann auch als Lösung durch Zersetzen von Baryumplatinchlorür mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure [NILSON (151)], oder durch Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von Kaliumplatinchlorür [THOMSEN (152)], erhalten werden. Beim Verdampfen im Vacuum scheidet sich eine feste Masse ab, welche unter Verlust von Salzsäure in eine braune, amorphe Verbindung $H_2PtCl_3(OH) \cdot H_2O$ übergeht, über 100° aber reines Platinchlorür hinterlässt. Die Salze des Wasserstoffplatinchlorürs oder die Doppelverbindungen des Platinchlorürs sind meist leicht löslich in Wasser oder selbst zerfliesslich und krystallisiren nur bei sehr starker Concentration in schön dunkelrothen, oft grossen und wohl ausgebildeten Krystallen; sie sind namentlich von NILSON näher untersucht (151). Dargestellt sind die nachstehenden:

Lithiumplatinchloür, $Li_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$, bildet feine vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex.

Natriumplatinchlorür, $Na_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$, sehr leicht lösliche, etwas zerfliessliche, kleine, dunkelrothe, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen.

Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4. MAGNUS (153) erhielt das Salz durch Eintragen von Kaliumchlorid in eine salzsaure Lösung von Platinchlorür und Abdampfen. Bequemer lässt es sich durch Reduction des Kaliumplatinchlorids erhalten, entweder mittelst Schwefelwasserstoff [BÖTTGER (154)] oder vortheilhafter durch Kupferchlorür [J. THOMSEN (152)]. Zu diesem Zwecke wird Kaliumplatinchlorid mit Wasser zum Brei angerührt, erwärmt und vorsichtig feuchtes Kupferchlorür zugegeben, bis noch ein kleiner Ueberschuss des ersteren vorhanden ist. Aus der fast schwarzen Lösung scheiden sich nach dem Filtriren und Erkalten schön rothe Krystalle ab, die mit Weingeist gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salz bildet prachtvoll rubinrothe, vierseitige Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nicht löslich sind; das spec. Gew. bei 21° ist 3·2909. Aus den verdünnten Lösungen scheidet sich auf Zusatz von Kali- oder Natronhydrat beim Sieden schwarzes Platinhydroxydul ab [THOMSEN (152)]. Dem Kaliumsalze analog zusammengesetzt und auch in Farbe und Verhalten ähnlich sind

Rubidiumplatinchlorür (151, 154), Rb_2PtCl_4, und Cäsiumplatinchlorür (154), Cs_2PtCl_4.

Ammoniumplatinchlorür, $(NH_4)_2PtCl_4$, wird wie das Kaliumsalz entweder durch Eindampfen der Lösungen der beiden Componenten (155) oder durch Reduction von Platinsalmiak (156) oder von Wasserstoffplatinchlorid mit schwefliger Säure in der Siedehitze und Zufügen von Salmiak erhalten (CLAUS). Es bildet lange, schöne vierseitige Prismen oder Tafeln, die nach dem Trocknen noch etwa 2 % Wasser enthalten (151, 152, 157).

Berylliumplatinchlorür (151), $BePtCl_4 \cdot 5H_2O$, bildet schön rubinrothe, rhomboëderähnliche Krystalle, zerfliesst an feuchter Luft und verliert bei 100°

ausser seinem Krystallwasser auch schon reichlich Salzsäure. Das entsprechende Magnesiumsalz (151), $MgPtCl_4 \cdot 6H_2O$, stellt rhombische, sehr leicht lösliche Tafeln dar, die auch bei 100° noch kein Krystallwasser verlieren. Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $CaPtCl_4 \cdot 8H_2O$, das Strontiumsalz $SrPtCl_4 \cdot 6H_2O$, das Barymsalz $BaPtCl_4 \cdot 3H_2O$; es sind sehr leicht lösliche, selbst zerfliessliche Salze, die bei 100° unter theilweisem Verluste ihres Krystallwassers schmelzen (151).

Zinkplatinchlorür (158), $ZnPtCl_4 \cdot 6H_2O$, ist an feuchter Luft zerfliesslich, an trockener beständig und verliert bei 100° sein Wasser unter Zersetzung; das Cadmiumsalz (151) konnte nicht in fester Form erhalten werden. Beim Vermischen einer Lösung von Ammoniumplatinchlorür mit einer ammoniakalischen Lösung von Cadmiumchlorid entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, von der Zusammensetzung $CdPtCl_4 \cdot 4NH_3$ [J. Thomsen (152)]; analog wird eine Zinkverbindung $ZnPtCl_4 \cdot 4NH_3$ erhalten.

Aluminiumplatinchlorür, $Al_2Pt_2Cl_{10} \cdot 21H_2O = Al_2Cl_6 \cdot 2PtCl_2 \cdot 21H_2O$, bildet grosse glänzende Prismen, die sehr zerfliesslich sind und bei 100° unter Verlust von 19 Mol. Wasser schmelzen. Es sind ferner eine Reihe von Salzen der seltenen Erden dargestellt (151), so von Cerium, $Ce_2Pt_4Cl_{14}(=Ce_2Cl_6 \cdot 4PtCl_2) \cdot 21H_2O$, von Didym, $Di_2Pt_4Cl_{14} \cdot 21H_2O$ und $Di_2Pt_3Cl_{12}(=Di_2Cl_6 \cdot 3PtCl_2) \cdot 18H_2O$, von Erbium, $Er_2Pt_2Cl_{10}(=Er_2Cl_6 \cdot 2PtCl_2) \cdot 27H_2O$ und $Er_2Pt_3Cl_{12}(=Er_2Cl_6 \cdot 3PtCl_2) \cdot 24H_2O$, von Lanthan, $La_2Pt_3Cl_{12}(=La_2Cl_6 \cdot 3PtCl_2)$ mit 18 und $27H_2O$, von Yttrium, $Y_2Pt_3Cl_{12}(=Y_2Cl_6 \cdot 3PtCl_2) \cdot 24H_2O$, von Thorium, $Th_2Pt_3Cl_{14} \cdot 24H_2O$(oder $2ThCl_4 \cdot 3PtCl_2 \cdot 24H_2O$), von Zirkonium, $(ZrO)PtCl_4(=ZrOCl_2 \cdot PtCl_2) \cdot 8H_2O$. Das Thalliumsalz, Tl_2PtCl_4, ist ein fleischfarbener, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag. Dagegen konnte eine entsprechende Indiumverbindung nicht erhalten werden.

Kupferplatinchlorür, $CuPtCl_4 \cdot 6H_2O$, bildet grosse olivenbraune oder fast schwarze, luftbeständige Tafeln, die bei 100° 5 Mol. Wasser verlieren. Auch eine Doppelverbindung von Platinchlorür mit Kupferammoniumchlorid ist dargestellt (156, 159). Das Quecksilberoxydulsalz ist ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag, ein Quecksilberoxydsalz scheint nicht zu existiren.

Silberplatinchlorür, Ag_2PtCl_4, ist ein amorpher. hellrother (160) oder fleischfarbener Niederschlag, der durch Salzsäure zersetzt wird. Wird eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber mit Ammoniumplatinchlorür versetzt, so fällt die Verbindung $Ag_2PtCl_4 \cdot 4NH_3$, den Ammoniakverbindungen des Cadmium- und Zinkdoppelsalzes entsprechend, als hellrosafarbener Niederschlag. Das Bleisalz, $PbPtCl_4$, ist ein hellrother amorpher Niederschlag; die Chromverbindung, $Cr_2Pt_3Cl_{12}(=Cr_2Cl_6 \cdot 3PtCl_2) \cdot 18H_2O$, bildet sehr dünne, schön rothe, zerfliessliche Prismen (151).

Ferroplatinchlorür, $FePtCl_4 \cdot 7H_2O$, stellt dunkelrothe, zerfliessliche Prismen dar; die entsprechende Ferriverbindung ist nicht bekannt. Das Mangan-, Nickel- und Kobaltsalz sind dem Ferrosalz entsprechend zusammengesetzt, enthalten aber nur 6 Mol. H_2O (151); das Nickelsalz vermag gleich dem Cadmium- und Zinksalz eine Verbindung mit Ammoniak zu bilden, die einen goldgelben Niederschlag darstellt (156). Ueber Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd und Phosphorchlorür s. unten.

Platinchlorid, Platintetrachlorid, $PtCl_4$, wird in freiem Zustande erhalten, wenn man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit Silbernitrat im Verhältnis 1:2 Mol. zusammenbringt (161). Zunächst entsteht hierbei in der

Kälte ein gelber Niederschlag von Silberplatinchlorid: $H_2PtCl_6 + 2AgNO_3 = Ag_2PtCl_6 + 2HNO_3$, der sich in der Kälte allmählich, rasch beim Erwärmen in Chlorsilber und Platinchlorid zersetzt (163): $Ag_2PtCl_6 = 2AgCl + PtCl_4$. Die Lösung scheidet beim Eindampfen, zuletzt neben Schwefelsäure, schön rothe, grosse, anscheinend monokline Krystalle der Zusammensetzung $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ oder, nach ENGEL, $4H_2O$ ab, die nicht zerfliesslich sind und vier Mol. Wasser bei 100° leicht abgeben, das fünfte jedoch nur unter Zersetzung verlieren (161, 165). Salzsäure verwandelt sofort in Wasserstoffplatinchlorid, Chlorammonium fällt nur allmählich Platinsalmiak.

Die Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ verliert beim Erhitzen im Chlorgas Salzsäure und Wasser und hinterlässt $PtCl_4$, das unter diesen Umständen bis gegen 360° beständig ist (162). Auch beim Erhitzen der Verbindung von Platinchlorid und Selenchlorür (s. o. pag. 273) im Chlorstrome auf 360° hinterbleibt Platinchlorid als braunes Pulver (146). Wird Platin in einer Chloratmosphäre auf etwa 1700° erhitzt (76) oder ein dünner Platindraht durch den elektrischen Strom bis fast zum Schmelzen erhitzt (64), so bildet sich Platinchlorid als gelber, im Chlorgas sublimirbarer Beschlag.

Die Bildungswärme des Platinchlorids beträgt 59·8 Cal. (162).

Platinoxychlorid, $PtCl_2(OH)_2$. Versetzt man Platinchlorid mit 2 Mol. Silbernitrat oder lässt man auf Wasserstoffplatinchlorid in der Wärme 4 Mol. Silbernitrat einwirken, so entsteht ein gelber Niederschlag der empirischen Zusammensetzung $Ag_2PtCl_4(OH)_2$: $(PtCl_4 \cdot H_2O) + 2AgNO_3 + HOH = Ag_2PtCl_4(OH)_2 + 2HNO_3$, der als die Chlorsilberverbindung eines Oxychlorides $PtCl_2(OH)_2$ aufgefasst werden kann, in welchem 2 Chloratome des Platinchlorids durch 2 Hydroxylgruppen ersetzt sind. Auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorid wird dieses Oxychlorid neben Platinsalmiak erhalten:

$$2(PtCl_4 \cdot H_2O) + 2NH_3 = (NH_4)_2PtCl_6 + PtCl_2(OH)_2.$$

Wasserstoffplatinchlorid, $H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Durch Auflösen von Platin in Königswasser wird eine rothgelbe Lösung erhalten, die beim Eindampfen mit Salzsäure rothbraune, strahlig angeordnete Krystalle abscheidet. Dieselben haben obige Zusammensetzung (163, 166, 167), werden jedoch meist kurzweg »Platinchlorid« genannt. Sie sind sehr zerfliesslich, vom spec. Gew. 2·431; durch Eindampfen an der Luft können sie von Wasser und Salzsäure nicht befreit werden, ohne dass zugleich Reduction von Platinchlorid zu Platinchlorür erfolgt, im Chlorgas erhitzt hinterlassen sie wasserfreies Platinchlorid, $PtCl_4$ (162). Das Wasserstoffplatinchlorid ist auch in Alkohol leicht löslich und vermag mit diesem eine Verbindung $H_2PtCl_4(OC_2H_5)_2$ zu bilden [SCHÜTZENBERGER (168)]. Wasserstoffplatinchlorid verhält sich wie eine zweibasische Metallsäure, insofern die beiden Wasserstoffatome in der Molekel H_2PtCl_6 durch äquivalente Mengen von Metallen ersetzt werden können. Die so entstehenden Salze M_2PtCl_6 werden auch wohl als Doppelverbindungen des Platinchlorids mit den betr. Chloriden, also als $PtCl_4 \cdot 2MCl$ aufgefasst. Aus der grossen Zahl derselben sind namentlich diejenigen des Kaliums und Ammoniums durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Weingeist für die analytische Chemie von Wichtigkeit; analog wie das Ammonium verhalten sich sehr viele stickstoffhaltige, organische Basen, für deren Abscheidung und Reindarstellung daher die entsprechende Platinverbindung gleichfalls von grosser Bedeutung ist.

Die hierher gehörigen Metallsalze sind namentlich von BONSDORFF (169), TOPSOE (167), CLEVE (170) und NILSON (171) untersucht.

Lithiumplatinchlorid, $Li_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, analog dem Natriumsalze (s. u.) zusammengesetzt, krystallisirt in breiten, orangegelben Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, auch von Weingeist und Aetheralkohol, nicht aber von Aether gelöst werden (172, 173).

Natriumplatinchlorid, $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, krystallisirt in schön hellrothen, triklinen (174) Krystallen, die bei 100° ihr Wasser verlieren und in Wasser und Weingeist, namentlich in absolutem (175) leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Das spec. Gew. ist nach Topsoe (176) 2·499.

Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6. Dieses Salz scheidet sich auf Zusatz einer Lösung von Chlorkalium oder einem andern Kaliumsalze zu einer Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid ab, aus einigermaassen concentrirten Lösungen sofort als schön helldottergelbes krystallinisches Pulver, aus sehr verdünnten beim Stehen in etwas dunkler gefärbten, wohl ausgebildeten kleinen regulären Octaëdern vom spec. Gew. 3·586 (Bödecker). Dieselben sind in Wasser wenig löslich (s. unt. die Löslichkeitstabelle), in Weingeist, namentlich ätherhaltigem, nahezu völlig unlöslich. Verdünnte Säuren lösen nur sehr wenig, dagegen wird es von Kalilauge mit gelber Farbe gelöst. Beim Erhitzen auf Rothglut zerfällt das Salz unter Entweichen von Chlor und Hinterlassung eines Gemisches von Platin und Chlorkalium; weit leichter und vollständiger jedoch erfolgt diese Zerlegung bei Gegenwart reducirender Substanzen, wie Oxalsäure, oder im Wasserstoffstrome.

Das Kaliumplatinchlorid unterscheidet sich durch seine Schwerlöslichkeit sehr von den entspr. Verbindungen des Natriums und Lithiums und wird daher auch zur Trennung des Kaliums von den Salzen der genannten Metalle angewendet; seine gegenüber den Chloroplatinaten des Rubidiums und Cäsiums erhebliche Löslichkeit in Wasser wird zu einer wenigstens annähernden Trennung des Kaliums von den beiden letzteren benützt (177).

Rubidiumplatinchlorid, Rb_2PtCl_6, und Cäsiumplatinchlorid, Cs_2PtCl_6, stellen gleich dem Kaliumsalze gelbe krystallinische, aus kleinen regulären Octaëdern bestehende Pulver dar, sind aber schwerer löslich in Wasser, und zwar das Cäsiumsalz wieder weit schwerer als das Rubidiumsalz (178, 179).

Es lösen sich (180) in 100 Thln. Wasser

	K_2PtCl_6	Rb_2PtCl_6	Cs_2PtCl_6	$(NH_4)_2PtCl_6$
von 0°	0·74	0·134	0·024	—
20°	1·12	0·141	0·079	0·665
50°	2·17	0·203	0·177	—
80°	3·79	0·417	0·291	—
100°	5·13	0·634	0·377	1·25

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$. Dieses Salz fällt auf Zusatz von Salmiaklösung zu einer Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid als gelbes Pulver, das gleich dem Kaliumsalze aus regulären Octaëdern besteht und das spec. Gew. 3·065 (Topsoe) hat. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedehitze schwerer löslich als das Kaliumsalz (s. Tabelle). Von heissem salmiakhaltigem Wasser wird es reichlicher aufgenommen; die so erhaltene Lösung eignet sich zum Platiniren von Kupfer und Messing (181). In Alkohol und Aether ist das Salz kaum löslich und findet daher zur quantitativen Trennung und Bestimmung des Stickstoffes in Form von Ammoniumverbindungen Verwendung. Dem Platinsalmiak analog sind zahlreiche Verbindungen organischer stickstoffhaltiger Basen mit Platinchlorid zusammengesetzt. Beim Erhitzen zur Rothglut zersetzt sich der Platinsalmiak, namentlich leicht im Wasserstoffstrome,

unter Zurücklassung von metallischem Platin in Form von Platinschwamm (s. d. pag. 267).

Durch Fällen von Wasserstoffplatinchlorid mit Bromkalium werden Chlorobromide erhalten, so ein Kaliumplatinchlorobromid, $K_2PtCl_4Br_2$ (182).

Die sämmtlichen Salze der Chlorplatinwasserstoffsäure aus der Gruppe der Erdalkalien sind in Wasser und auch meist in Weingeist leicht löslich und krystallisiren mit Wasser in gelben bis orangefarbenen Krystallen; so das Berylliumplatinchlorid, $BePtCl_6 \cdot 8H_2O$ (183, 184), das Magnesiumsalz, $MgPtCl_6 \cdot 6H_2O$, rhomboëdrisch, spec. Gew. 2·437, bei niederer Temperatur mit $12H_2O$ und dem spec. Gew. 2·060 (185). Das Calciumsalz (185, 186) hat die Zusammensetzung $CaPtCl_6 \cdot 9H_2O$; es ist hellgelb, zerfliesslich, leicht in absolutem Alkohol löslich; das Strontiumsalz (169), $SrPtCl_6 \cdot 8H_2O$, ist ebenfalls leicht löslich in Wasser; das Baryumsalz (167, 169, 186, 187), $BaPtCl_6 \cdot 4H_2O$, spec. Gew. 2·868, soll durch absoluten Alkohol in Chlorbaryum und Platinchlorid zerfallen.

Das Silbersalz (188), Ag_2PtCl_6, wurde schon bei der Darstellung des Platinchlorids erwähnt; aus den ammoniakalischen Lösungen seiner Componenten fällt es als $Ag_2PtCl_6 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$, das in Wasser gleichfalls unlöslich ist und durch Kalilauge schon in der Kälte sein Ammoniak verliert.

Das Kupferplatinchlorid, $CuPtCl_6 \cdot 6H_2O$, spec. Gew. 2·734, bildet olivengrüne, rhomboëdrische Krystalle. Gleichfalls nach dem Schema $RPtCl_6 \cdot 6H_2O$ zusammengesetzt und mit dem Magnesiumsalze isomorph sind die Verbindungen des Platinchlorids mit Zink (spec. Gew. 2·717), Cadmium (spec. Gew. 2·882), Mangan (spec. Gew. 2·692, unter 20° mit $12H_2O$ und dem spec. Gew. 2·112), Eisen (167, 169) (Ferroverbindung, spec. Gew. 2·714), Nickel (spec. Gew. 2·789) und Kobalt (spec. Gew. 2·699).

Das Bleiplatinchlorid, $PbPtCl_6$, dagegen hat 3 (167) oder 4 Mol. (188) Krystallwasser und scheidet sich in gelben bis orangerothen Würfeln vom spec. Gew. 3·681 (176) ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, von heissem Wasser aber zersetzt werden. Auch aus der Gruppe der Erden sind zahlreiche Salze der Chlorplatinwasserstoffsäure dargestellt, so vor allem das Aluminiumplatinchlorid, $Al_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 30H_2O$, säulenförmige, grosse, orangegelbe, zerfliessliche Krystalle, nach SCHRAUF (189) eingliedrig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (190, 191). Analog diesem ist das Ferriplatinchlorid (192), $Fe_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 21H_2O$, zusammengesetzt, grosse, schiefe, vierseitige gelbe Prismen, die bei 100° $10H_2O$ verlieren; diesem entsprechend das Chromiplatinchlorid (192), $Cr_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 21H_2O$, schön grüne, vierseitige, zerfliessliche Prismen, die bei 100° ebenfalls 10 Mol. Wasser verlieren.

Von Salzen des Didyms werden neben dem normalen, dem vorstehenden analogen Salze $Di_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 21H_2O$ (193, 194, 195, 196), noch beschrieben $Di_2Cl_6 \cdot 3PtCl_4 \cdot 24H_2O$ (197) und $4DiCl_2 \cdot 3PtCl_4 \cdot 36H_2O$ (195), letzteres isomorph mit dem entsprechenden Cer- und Lanthansalze (s. unten).

Yttriumplatinchlorid, $2Y_2Cl_6 \cdot 5PtCl_4 + 52$ (193) oder 51 (192) H_2O, ist orangegelb, gut krystallisirend, das Erbiumsalz, $E_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 21H_2O$, äusserst zerfliesslich; das Lanthansalz hat die Formel $La_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 27H_2O$ (193, 194) (nach MARIGNAC $4LaCl_2 \cdot 3PtCl_4 \cdot 36H_2O$), vielleicht besteht auch ein Salz $La_2Cl_6 \cdot 3PtCl_4 \cdot 24H_2O$ (197). Die Cerverbindung (193) ist $Ce_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 26(27)H_2O$, oder nach MARIGNAC $4CeCl_2 \cdot 3PtCl_4 \cdot 36H_2O$; HOLZMANN (198) beschreibt ferner noch ein Salz $2Ce_2Cl_6 \cdot 3PtCl_4 \cdot 24H_2O$ oder, wenn zweiwerthiges Cer darin angenommen wird, $2CeCl_2 \cdot PtCl_4 \cdot 8H_2O$.

Das Indiumplatinchlorid (192), $In_2Cl_6 \cdot 5PtCl_4 \cdot 36H_2O$, bildet honiggelbe Prismen, während das Thalliumplatinchlorid, Tl_2PtCl_6, den Alkalisalzen der

Chlorplatinwasserstoffsäure entsprechend, einen gelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag (1 Thl. in 15585 Thln. Wasser von 15°, in 1948 von 100°) bildet (199). Das Thoriumplatinchlorid, $ThCl_4 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$, stellt orangerothe, sehr zerfliessliche Tafeln dar (170); ihm ähnlich ist das Zinnsalz (171), $SnCl_4 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$.

Vanadin und Zirkon bilden sauerstoffhaltige Verbindungen: Vanadylplatinchlorid (200), $(VO)PtCl_6 \cdot 10\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in prachtvoll grünen Tafeln; Zirkonylplatinchlorid (171), $(ZrO)PtCl_6 \cdot 12H_2O$, kleine, honiggelbe, rhombische Tafeln bildend, ist vielleicht mit dem Thoriumsalz isomorph.

Quecksilberchlorür vermag kein Doppelsalz mit Platinchlorid zu bilden, für Quecksilberchlorid ist ein solches als dunkelbraune, zerfliessliche Masse zwar erhalten (188), doch zeigt dasselbe keine constante Zusammensetzung. Die Chloride des Arsens, Antimons und Wismuts verbinden sich nicht mit Platinchlorid.

b) Bromide.

Von Bromiden sind die den Chloriden entsprechenden beiden Verbindungen $PtBr_2$ und $PtBr_4$ bekannt.

Platinbromür, $PtBr_2$, erhält man, analog dem Chlorür, durch Erhitzen von Wasserstoffplatinbromid auf 200° und Auslaugen der rückständigen Masse mit siedendem Wasser zur Entfernung noch unzersetzten Bromides (201). Es stellt ein braungrünes Pulver dar, das sich bei 100° noch nicht verändert, über 200° aber langsam zersetzt. In Wasser ist es unlöslich, von Bromwasserstoffsäure oder Bromkaliumlösung aber wird es gelöst.

In der bromwasserstoffsauren Lösung ist wohl die zweibasische Säure Wasserstoffplatinbromür, H_2PtBr_4, enthalten, deren Kaliumsalz

Kaliumplatinbromür, K_2PtBr_4, durch doppelte Umsetzung von 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. Bromnatrium in concentrirter Lösung erhalten wird (202). Die von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abgesaugte Flüssigkeit liefert beim Erkalten das Salz in grossen, fast schwarzen rhombischen Octaëdern oder in braunrothen, sehr leicht löslichen Nadeln.

Platinbromid, $PtBr_4$ (202, 203). Beim Erhitzen von Wasserstoffplatinbromid auf 180—200°, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr auftreten, hinterbleibt Platinbromid, das von einer geringen Menge gebildeten Platinbromürs durch Aufnehmen mit heissem Wasser getrennt wird. Die Lösung wird wieder eingedampft und der Rückstand auf 180° erhitzt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Das Platinbromid ist ein schwarzbraunes, nicht hygroskopisches Pulver, in Wasser schwer löslich (100 Grm. gesattigte Lösung enthalten bei 20° nur 0·41 Grm. $PtBr_4$), leichter in wässerigem Alkohol, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether löslich; auch in Bromwasserstoffsäure löst es sich reichlich mit rother Farbe.

Wasserstoffplatinbromid, $H_2PtBr_6 + 9H_2O$. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von schwammförmigem Platin mit Brom und Bromwasserstoffsäure (vom Siedep. 126°) im zugeschmolzenen Rohre auf 180° (203, 204). Ebenso bildet sie sich, wenn Platin in einem Gemische von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure gelöst, und die Lösung wiederholt mit Bromwasserstoffsäure eingeengt wird. Beim Verdunsten der Lösung neben Kalk wird das Wasserstoffplatinbromid in schönen, klaren, karminrothen Krystallen erhalten, welche, da sie in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in Chloroform und Essigsäure sehr

leicht löslich sind (201), am besten mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden [HALBERSTADT (204)].

Wenn die Lösung von Platin in Bromwasserstoff und Salpetersäure mit einem Ueberschuss der letzteren eingedunstet wird, so entsteht

Nitrosylplatinbromid, $(NO)_2PtBr_6$, in dunkelbraunen, mikroskopischen Würfeln, welche durch Wasser unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt werden.

Das Wasserstoffplatinbromid bildet mit Metallbromiden Doppelverbindungen, welche als Salze der zweibasischen Bromplatinwasserstoffsäure, H_2PtBr_6, aufgefasst werden können und in Zusammensetzung und Krystallform den entsprechenden Chlorverbindungen analog sind; sie sind roth gefärbt (201, 205).

Natriumplatinbromid, $Na_2PtBr_6 \cdot 6H_2O$, wird am einfachsten erhalten durch Abdampfen von Platinchloridlösung mit Bromwasserstoff bis zur Austreibung der entstandenen Salzsäure, Zusatz von Bromnatrium, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren der Salzmasse aus wenig Wasser (202). Das Salz bildet trikline, dunkelrothe, tafelförmige, nicht zerfliessliche, aber sehr leicht in Wasser und Weingeist lösliche Prismen vom spec. Gew. 3·323.

Kaliumplatinbromid, K_2PtBr_6. Dasselbe wird durch Fällen von Wasserstoffplatinbromid mit Bromkalium oder durch Abdampfen von Wasserstoffplatinchlorid mit überschüssigem Bromkalium (206) erhalten und stellt schön rothe Octaëder vom spec. Gew. 4·541 (TOPSOE) dar, die sich bei 20° in 48·5 Thln. (204), bei 100° in 10 Thln. Wasser lösen. Doppelverbindungen mit dem Kaliumplatinchlorid hat PITKIN beschrieben (206).

Ammoniumplatinbromid, $(NH_4)_2PtBr_6$, wird aus Wasserstoffplatinbromid und Bromammonium durch Verdunsten der gemischten Lösungen in rothen Octaëdern vom spec. Gew. 4·2 erhalten, die sich nur wenig in kaltem Wasser lösen; 100 Thle. der bei 20° gesättigten Lösung enthalten 0·59 Thle. des Salzes [HALBERSTADT (204)].

Calciumplatinbromid, $CaPtBr_6 \cdot 12H_2O$, bildet eine zinnoberrothe Krystallmasse; das Strontiumsalz, $SrPtBr_6$, und das Baryumsalz, $BaPtBr_6$, krystallisiren mit $10H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. 2·923, bezw. 3·713 (TOPSOË).

Das Magnesiumsalz, $MgPtBr_6 \cdot 12H_2O$, krystallisirt sehr leicht in grossen, rubinrothen, rhomboëdrischen Krystallen vom spec. Gew. 2·802; ihm analog zusammengesetzt und isomorph mit ihm sind ferner die Salze des Zinks, $ZnPtBr_6 \cdot 12H_2O$, spec. Gew. 2·877, Mangans, $MnPtBr_6 \cdot 12H_2O$, hochrothe Krystalle vom spec. Gew. 2·759, des Kobalts, $CoPtBr_6 \cdot 12H_2O$, spec. Gew. 2·763, und Nickels, $NiPtBr_6 \cdot 6H_2O$, spec. Gew. 3·715. Auch wird ein Mangansalz mit $6H_2O$ von BONSDORFF (205) beschrieben.

Kupferplatinbromid, $CuPtBr_6 \cdot 8H_2O$, bildet grosse, braune, zerfliessliche, wahrscheinlich rhombische Krystalle, das Bleisalz, $PbPtBr_6$, krystallisirt wasserfrei und bildet glänzende, rothbraune Körner vom spec. Gew. 6·025, leicht in Wasser mit intensiv rothgelber Farbe löslich.

c) Jodide.

Auch hier sind zwei, je den beiden Chloriden und Bromiden entsprechende Verbindungen PtJ_2 und PtJ_4 bekannt, von denen die letztere mit Jodwasserstoff und Metalljodiden Doppelverbindungen eingeht.

Platinjodür, PtJ_2. Dasselbe wird durch Kochen von Platinchlorür mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Jodkalium als schwarzes, schweres, in

Wasser, Weingeist und Säuren unlösliches Pulver (Jodwasserstoffsäure löst eine geringe Menge auf) erhalten (207), jedoch nicht in reinem Zustande (208, 209). Beim Erhitzen auf 300—350° wird es zu metallischem Platin reducirt, Kali- und Natronlauge zersetzen zu Platinhydroxydul.

Platinjodid, PtJ_4. Beim Behandeln von Platinoxyd mit Jodwasserstoff (208) oder von Wasserstoffplatinchlorid mit Jodwasserstoff in der Kälte (209) entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich in der Wärme ein Niederschlag absetzt, der ein braunschwarzes, schweres, amorphes Pulver bildet, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Jodwasserstoffsäure und Lösungen von Jodmetallen mit dunkel karminrother Farbe wieder löst (Topsoe). Jodkalium fällt aus Wasserstoffplatinchlorid in der Wärme ein Gemenge von Platinjodür und -jodid oder vielleicht das intermediäre Jodid, Pt_2J_6 (208, 209). Auch durch directe Vereinigung der beiden Elemente beim Erhitzen von Platinschwamm mit Jod im Rohre auf passende Temperatur hat Clementi (208) das Platinjodid erhalten.

Durch Lösen von Platin und 4 At. Jod in Königswasser und Eindunsten im Wasserbade werden grosse ziegelrothe Säulen eines Platinchlorojodids, $PtCl_2J_2$, erhalten (210); eine Verbindung $PtClJ_3$ bildet sich beim Verdampfen von Wasserstoffplatinchlorid mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 149° als schwarzes Pulver [Mather (211)].

Wasserstoffplatinjodid, $H_2PtJ_6 \cdot 9H_2O$, wird durch Auflösen von Platinjodid in Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der purpurrothen Lösung in braunen, zerfliesslichen, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten, die schon in Lösung Neigung zur Zersetzung zeigen und beim Erhitzen auf 100° unter Zurücklassung von Platinjodid zerfallen.

Auch die Salze dieser Säure zeigen diese Neigung zum Zerfall. Sie werden durch Zusatz der betr. Jodmetalle zu Platinjodid (207) oder auch zu einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid erhalten [Topsoe (209)].

Natriumplatinjodid, $Na_2PtJ_6 \cdot 6H_2O$, aus Wasserstoffplatinchlorid und überschüssigem Jodnatrium erhalten, bildet braune, metallglänzende, leicht lösliche, rhombische Säulen vom spec. Gew. 3·707. Das Kaliumsalz, K_2PtJ_6, krystallisirt aus Wasser in schwarzen, metallglänzenden Oktaëdern, aus Jodkaliumlösung in Würfeln vom spec. Gew. 5·031. Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2PtJ_6$, gleicht der Kaliumverbindung, hat aber ein spec. Gew. von nur 4·61.

Magnesiumplatinjodid, $MgPtJ_6 \cdot 9H_2O$, krystallisirt leicht in grossen Rhomboëdern vom spec Gew. 3·458; ihm entsprechen in Wassergehalt und Krystallform die Salze des Zinks (spec. Gew. 3·689), Mangans (spec. Gew. 3·604), Eisens (spec. Gew. etwa 3·455), Kobalts (spec. Gew. 3·618) und Nickels (spec. Gew. 3·549). Bei höherer Temperatur bildet letzteres auch ein Salz $NiPtJ_6 \cdot 6H_2O$, vom spec. Gew. 3·976.

Calciumplatinjodid, $CaPtJ_6 \cdot 12H_2O$, ist gleichfalls rhomboëdrisch (spec. Gew. 3·048).

d) Fluoride.

Platinfluorid, PtF_4, wird durch Erhitzen von Platindraht in einem Strome von Fluor auf 500—600° als dunkelrothe, geschmolzene Masse erhalten, die sehr hygroskopisch ist und sich mit gelber Farbe in Wasser löst, sich aber in Lösung fast augenblicklich in Platinhydroxyd und Flusssäure gesetzt. Das trockene Fluorid zerfällt beim Glühen in seine Bestandtheile [Moissan (212)].

Die Doppelverbindungen der Alkalifluoride mit Platinfluorid sollen gummi-

ähnliche Massen sein, ebenso das aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Platinoxyd zu erhaltende Platinsiliciumfluorid (BERZELIUS).

Cyanide des Platins s. dieses Handwörterbuch Bd. III, pag. 111 und 112.

Verbindungen mit Sauerstoffsäuren.

1. Platosalze.

Platonitrit, Salpetrigsaures Platinoxydul, $Pt(NO_2)_2$. Diese in freiem Zustande nicht bekannte Verbindung bietet grosses Interesse durch ihre Fähigkeit, mit anderen Nitriten eine Reihe ausgezeichneter Doppelsalze zu bilden. Im Verhalten dieser Salze sind weder die gewöhnlichen Reactionen der Platoverbindungen, noch jene der salpetrigen Säure zu erkennen; so wird durch Schwefelwasserstoff kein Platin gefällt, durch Kobaltnitrat die salpetrige Säure nicht angezeigt.

BLOMSTRAND (213) nimmt zur Erklärung der Constitution dieser merkwürdigen Salze an, dass dieselben den Ammoniakverbindungen des Platins (s. Platinbasen) insofern entsprechend zusammengesetzt sind, als in ihnen die Gruppe Nitrosyl $\overset{V}{N} = O$ als dreiwerthige Gruppe die gleiche Rolle spielt, wie in jenen die Ammoniakgruppe NH_3. So kann man nach ihm für das Kaliumplatonitrit, $K_2(NO_2)_4Pt$, die Struktur $\begin{matrix} K - O - NO = NO - O \\ K - O - NO = NO - O \end{matrix}\!\!>\overset{II}{Pt}$ annehmen oder auch mit MICHAELIS (214) die ringförmige Bindung:

$$\begin{matrix} K - O - NO - NO - O \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ K - O - NO - NO - O \end{matrix}\!\!>Pt.$$

Man kann diese Doppelsalze aber auch als Abkömmlinge des Wasserstoffplatinchlorürs auffassen, wenn man sich das Chlor des letzteren durch Nitrogruppen NO_2 ersetzt denkt, so dass der Stickstoff an Platin gebunden erscheint. Sie unterscheiden sich darnach von den eigentlichen Nitriten, wie die Nitroverbindungen der organischen Chemie von den Estern der salpetrigen Säure. Das Platin ist dann in diesen Verbindungen sechswerthig anzunehmen (214):

$$H_2\overset{VI}{Pt}Cl_4 \qquad\qquad K_2\overset{VI}{Pt}Cl_4$$

$$H_2Pt\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases} \qquad\qquad K_2Pt\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

Wasserstoffplatonitrit — Kaliumplatonitrit.

In einem wie dem anderen Falle jedoch wird in diesen Doppelsalzen das zweiwerthige Radikal $Pt(NO_2)_4$ oder Platotetranitrosyl angenommen.

Die Lösungen einiger dieser Salze werden unter Umständen unter Bildung von Verbindungen zersetzt, welche nach der allgemeinen Gleichung

$$2R_2Pt(NO_2)_4 = (NO_2)_4Pt_2R_2O + N_2O_3 + 2RNO_2.$$

entstehen und von NILSON Diplatonitrite genannt worden sind. Ihre Constitution könnte sein $\begin{matrix} (NO_2)_2 = \overset{IV}{Pt}\!<\!R \\ \qquad\qquad\;\; >O \\ (NO_2)_2 = \overset{IV}{Pt}\!<\!R \end{matrix}$, oder nach BLOMSTRAND:

$$\begin{matrix} R - O - NO = NO - O - Pt \\ R - O - NO = NO - O - Pt \end{matrix}\!\!>O.$$

Das in ihnen enthaltene zweiwerthige Radikal $Pt_2(NO_4)_2O$ heisst Diplatotetranitrosyl (NILSON) oder genauer Oxydiplatotetranitrosyl.

Die Platonitrite vermögen durch einfache Addition 2 Atome Chlor, Brom

oder Jod aufzunehmen und so Verbindungen zu bilden, in denen das Platin vierwerthig (nach BLOMSTRAND) oder achtwerthig (nach MICHAELIS) enthalten ist:

$$\begin{array}{l} R-O-NO=NO-O \\ R-O-NO=NO-O \end{array}\!\!>\overset{IV}{Pt}\!\!<\!\begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \quad \text{oder} \quad K_2\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{VIII}{Pt}}}\!\!<\!\begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{array}$$

Diesen Verbindungen nahe steht eine andere Körperklasse, welche ihr Entdecker NILSON (215) Platojodonitrite genannt hat. Sie leiten sich von Platonitriten in der Weise ab, dass zwei Nitrogruppen durch zwei Jodatome ersetzt sind und besitzen demnach die empirische Formel $R_2Pt(NO_2)_2J_2$. NILSON nimmt in ihnen das Jod dreiwerthig an und giebt ihnen die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} RO-NO=\overset{III}{J} \\ RO-NO=\overset{III}{J} \end{array}\!\!>Pt,$$

wogegen nach MICHAELIS (214), pag. 1181, besser die Formel

$$R_2\overset{VI}{Pt}\!\!\begin{array}{l} =J_2 \\ =(NO_2)_2 \end{array}$$

gesetzt wird, welche das eigenthümliche Verhalten dieser Körper durch die direkte Bindung des Stickstoffs an Platin erklären lässt. Auch hier lassen sich Platin und Jod nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen.

Platonitrite. Dieselben sind zuerst von LANG (216) dargestellt, von NILSON (215, 217) eingehend untersucht worden.

Saures Platonitrit, Wasserstoffplatonitrit, Platotetranitrosylsäure, $H_2Pt(NO_2)_4$. Diese Verbindung, welche wie oben erörtert, als die zweibasische Säure aufzufassen ist, von welcher sich die Platonitrite ableiten, wird nach LANG durch Zersetzung ihres Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in undeutlichen rothen Prismen erhalten, die sich unter Entfärbung in Wasser und Weingeist lösen. Sie ist wohl nicht rein erhalten worden, denn sie zerfällt schon beim Verdunsten ihrer Lösungen in eine beständigere Verbindung, die Triplatooctonitrosylsäure, $H_4Pt_3O(NO_2)_8 2H_2O$ [NILSON (218)], nach der Gleichung

$$3H_2Pt(NO_2)_4 = H_4Pt_3O(NO_2)_8 + 2HNO_2 + N_2O_3.$$

Das Kaliumsalz, $K_4Pt_3O(NO_2)_8 \cdot 2H_2O$, ist chromgelb, perlmutterglänzend und luftbeständig.

Kaliumplatonitrit, salpetrigsaures Platinoxydul-Kalium, $K_2Pt(NO_2)_4$, wird beim Vermischen von Lösungen äquivalenter Mengen Kaliumplatinchlorür und Kaliumnitrit erhalten und bildet kleine, farblose, diamantglänzende, monokline Prismen [TOPSOE (219)], die sich in 27 Thln. Wasser von 15°, leichter in warmem Wasser lösen. Aus chlorkaliumhaltigem Wasser, wie im vorliegenden Falle, krystallisirt es wasserfrei, aus reinem Wasser dagegen in sechsseitigen, grossen rhombischen Tafeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten, an der Luft aber verwittern. Brom bildet sehr leicht (220) das Additionsprodukt $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$, das in kurzen, hochgelben Prismen krystallisirt; die entsprechende Chlorverbindung, $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$, ist heller gelb. Das Kaliumplatonitrit bildet meistens den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Platonitrite. Zu diesem Zwecke wird es zunächst durch Silbernitrat in Silberplatonitrit übergeführt und dieses durch Chlorbaryum in Baryumplatonitrit übergeführt. Letzteres liefert durch doppelte Umsetzung mit

Sulfaten, das Silbersalz durch solche mit Chloriden beim Einengen der Filtrate die übrigen Salze der Platotetranitrosylsäure (nach NILSON) $H_2Pt(NO_2)_4$.

Natriumplatonitrit, $Na_2Pt(NO_2)_4$, wird analog wie das Kaliumsalz erhalten und bildet lange, farblose, glänzende, sechsseitige, rhombische oder monokline Säulen, leicht löslich in Wasser.

Das Lithiumsalz, $Li_2Pt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$, krystallisirt in farblosen, rhombischen, leicht löslichen Prismen. Die Rubidiumverbindung, $Rb_2Pt(NO_2)_4$, kann analog dem Kaliumsalze wasserfrei oder auch mit $2H_2O$ erhalten werden, das Caesiumsalz, $Cs_2Pt(NO_2)_4$, jedoch nur wasserfrei.

Ammoniumplatonitrit, $(NH_4)_2Pt(NO_2)_4 \cdot 2H_2O$, wird aus dem Silbersalze und Chlorammonium durch doppelte Umsetzung erhalten und bildet schwachgelbe, glänzende, tafelförmige, rhombische Prismen, die gleich dem Kaliumsalze in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Beim geringsten Erhitzen (schon von 60—70° ab) zerfällt es unter Feuererscheinung mit explosionsartiger Heftigkeit unter Zurücklassung von schwammförmigem Platin.

Magnesiumplatonitrit, $MgPt(NO_2)_4 \cdot 5H_2O$, bildet wasserhelle, glänzende monokline Prismen, das Calciumsalz, $CaPt(NO_2)_4$, hat gleichfalls 5 Mol. Krystallwasser und bildet gelbliche, schief vierseitige Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Strontium- und Baryumsalz krystallisiren beide mit $3H_2O$ in monoklinen Formen, meist in schwach gelblichen, fettglänzenden Tafeln oder Säulen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Vom Beryllium ist nur ein Berylliumdiplatonitrit, $BeO \cdot [Pt_2(NO_2)\ ] \cdot 9H_2O$, in lebhaft rothen Krystallen bekannt.

Aluminiumplatonitrit, $Al_2[Pt(NO_2)_4]_3 \cdot 14H_2O$, bildet grosse, farblose kubische Krystalle. Seine Lösung liefert beim Concentriren im Wasserbade das orangerothe Aluminiumdiplatonitrit, $Al_2(OH)_2[Pt_2(NO_2)_4]_2O_2 \cdot 10H_2O$. Von Platonitriten der Erden sind ferner noch dargestellt das Yttriumsalz, $Y_2[Pt(NO_2)_4]_3$ mit $9H_2O$, und mit $21H_2O$, diesen ganz entsprechend die Erbiumverbindung ebenfalls mit 9 und mit $21H_2O$ in citrongelben schiefen Prismen und kubischen Krystallen; ferner Ceroplatonitrit, $Ce_2[Pt(NO_2)_4]_3 \cdot 18H_2O$, in grossen, gelblichen, kubischen oder rhombischen Krystallen, und diesem ganz entsprechend das Lanthan- und Didymsalz.

Silberplatonitrit, $Ag_2Pt(NO_2)_4$, wird durch Umsetzung von Kaliumplatonitrit mit Silbernitrat erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren bei Gegenwart von Silbernitrat von beigemengtem Kali gereinigt. Es bildet gelbliche, glänzende, monokline Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind und sich am Lichte rasch schwärzen. Beim Umkrystallisiren desselben entsteht in geringer Menge eine grüne bis gelbgrüne, strahligbüschelige Kryställchen enthaltende Fällung von Silberdiplatonitrit, $Ag_2O[Pt_2(NO_2)_4]$.

Vom Kupfer sind zwei Salze bekannt; das normale $CuPt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$, kleine grüne, leichtlösliche Nadeln, und ein basisches, $3[CuPt(NO_2)_4] \cdot CuO \cdot 18H_2O$, das goldgelbe Nadeln bildet.

Zinkplatonitrit, $ZnPt(NO_2)_4 \cdot 8H_2O$, krystallisirt rhomboëdrisch, das Cadmiumsalz, $CdPt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$, monoklin.

Mercuroplatonitrit, $Hg_2Pt(NO_2)_4 \cdot Hg_2O \cdot H_2O$, ein basisches Salz, bildet zugespitzte, in Wasser fast unlösliche Prismen; das Oxydsalz konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Thalliumplatonitrit, $Tl_2Pt(NO_2)_4$, bildet kleine, glänzende, schwer lösliche

monokline Prismen; vom Indium ist nur das Diplatonitrit, $In_2(OH)_2[Pt_2(NO_2)_4]_2O_2 \cdot 10H_2O$, kleine zinnoberrothe Nadeln, bekannt.

Bleiplatonitrit, $PbPt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$, bildet schwer lösliche, gelbe monokline Prismen, die mit dem Baryum- und Strontiumsalze isomorph sind. Ein Platonitrit des Eisenoxyduls liess sich nicht erhalten; vom Eisenoxyd nur ein Diplatonitrit, $Fe_2[Pt_2(NO_2)_4]_3O_3 \cdot 30H_2O$; diesem ähnlich ist die Chromverbindung, $Cr_2(OH)_2[Pt_2(NO_2)_4]_2O_2 \cdot 24H_2O$, rothe Krystalle.

Manganoplatonitrit, $MnPt(NO_2)_4 \cdot 8H_2O$. Krystallisirt in prachtvollen, rosenrothen, triklinen Prismen. Ihm analog zusammengesetzt und isomorph mit ihm sind das schön rothe Kobalt- und Nickelsalz.

Salpetrigsaures Platinjodür, Platojodonitrosylsäure. Salze dieser Säure werden durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf Platonitrite erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt eine Verbindung in kleinen, schwarzen Krystallen aus, die wahrscheinlich $R_2Pt(NO_2)_4J_2$ ist, erwärmt man aber, so tritt schon bei 30—40° eine stürmische Gasentwickelung ein, die Flüssigkeit wird schön bernsteingelb und scheidet beim Verdunsten grosse gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $R_2Pt(NO_2)_2J_2$ ab, welche NILSON (215) als Platojodonitrite bezeichnet. Ueber die muthmaassliche Constitution dieser Verbindungen s. oben pag. 283. Man kann in ihnen das zweibasische Radikal $Pt(NO_2)_2J_2$ = Platodijododinitrosyl annehmen.

Die freie Säure wird durch Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten; die gelbe Lösung zersetzt sich erst allmählich unter Abscheidung von Platinjodür. Von den Salzen sind nur das Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilberoxydulsalz in Wasser unlöslich, die übrigen sehr leicht löslich und können durch Einengen ihrer Lösungen in grossen, gelben Krystallen erhalten werden.

Kaliumplatojodonitrit, Salpetrigsaures Platinjodürkalium, $K_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 2H_2O$, röthlich gelbe glänzende Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Tetragonal. [Ueber die Krystallformen der Platojodonitrite vergl. GROTH (221)]. Analog zusammengesetzt ist das trikline Rubidium- und das monokline Caesiumsalz; auch die Ammoniumverbindung krystallisirt mit $2H_2O$. Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung $Na_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 4H_2O$ und bildet schön gelbe trikline Säulen, die Lithiumverbindung krystallisirt mit $6H_2O$.

Magnesiumplatojodonitrit, $MgPt(NO_2)_2J_2 \cdot 8H_2O$, hat monokline Krystallform; ihm analog zusammengesetzt sind das Zink- und Strontiumsalz. Die Berylliumverbindung und das Kalksalz haben $6H_2O$, das Baryumsalz $4H_2O$, die Kadmiumverbindung $2H_2O$.

Aluminiumplatojodonitrit, $Al_2[Pt(NO_2)_2J_2]_3 \cdot 27H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln; das Yttriumsalz hat entsprechende Zusammensetzung. Die Ceroverbindung, $Ce_2[Pt(NO_2)_2J_2]_3 \cdot 18H_2O$, hat gleichen Krystallwassergehalt mit dem Erbiumsalz, während das Lanthan- und Didymsalz mit $24H_2O$ krystallisiren. Die Salze dieser seltenen Erden sind gelbgrün gefärbt. Vom Thallium ist nur die Thalloverbindung, $Tl_2Pt(NO_2)_2J_2$, bekannt.

Das Kupfersalz lässt sich nicht rein erhalten, die Quecksilberoxydulverbindung nur als basisches Salz, $Hg_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot Hg_2O \cdot 9H_2O$, während die Oxydverbindung nicht existenzfähig zu sein scheint. Das Silbersalz, $Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$, fällt als amorpher, citrongelber Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande in Jodsilber und eine blutrothe Substanz, vielleicht Diplatotetranitrosylsäure, zersetzt. Vom Blei ist nur das basische Salz $PbPt(NO_2)_2J_2 \cdot Pb(OH)_2$ bekannt.

Das Manganosalz, $MnPt(NO_2)_2J_2 \cdot 8H_2O$, bildet dünne, grosse, gelbe Blätter; ihm analog zusammengesetzt sind das Ferro-, Kobalt- und das grüne Nickelsalz; die Ferriverbindung hat die Zusammensetzung $Fe_2[Pt(NO_2)_2J_2]_3 \cdot 6H_2O$.

Sulfite des Platinoxyduls, Platosulfite.

Platosulfit, schwefligsaures Platinoxydul (222—226). Die Verbindung ist im reinen Zustande nicht darstellbar; als eine Lösung derselben ist wohl die Auflösung von Platinoxydul in wässriger schwefliger Säure, sowie die beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Platinchloridlösung entstehende farblose Flüssigkeit anzusehen.

Dagegen ist eine Reihe von Doppelsalzen des Platinsulfits bekannt, welche durch relativ grosse Beständigkeit und auch namentlich dadurch ausgezeichnet sind, dass in ihnen das Platin nicht mittelst der gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen werden kann, ähnlich wie bei Doppelnitriten. Diese Doppelsalze lassen sich auffassen als die Salze der hypothetischen

Platoschwefligen Säure und vom Platinchlorür in der Weise ableiten, dass man eines oder auch beide Chloratome desselben durch die einwerthige Gruppe RSO_3 ersetzt denkt:

$$Pt\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \qquad Pt\begin{cases}RSO_3\\Cl\end{cases} \qquad Pt\begin{cases}RSO_3\\RSO_3\end{cases}$$

Hierzu treten dann weiter 2 Mol. eines Sulfites oder auch eines Haloïdsalzes. Die so entstehenden Verbindungen lassen sich als Abkömmlinge des Wasserstoffplatinchlorürs auffassen, in welchem alle oder nur ein Theil der Chloratome durch die Gruppe RSO_3 ersetzt sind:

$$H_2Pt\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad R_2Pt\begin{cases}RSO_3\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad R_2Pt\begin{cases}RSO_3\\RSO_3\\RSO_3\\RSO_3\end{cases}$$

Kaliumplatosulfit, Schwefligsaures Platinoxydulkalium, $K_2Pt(KSO_3)_4 \cdot 2H_2O$ oder $Pt(KSO_3)_2 \cdot 2K_2SO_3 \cdot 2H_2O$, entsteht aus Kaliumplatinchlorür beim Erhitzen mit einer Lösung von saurem Kaliumsulfit oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Kaliumsulfitlösung, in welcher Platinoxydhydrat suspendirt ist, bis zur Lösung, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und Eindampfen. Das Salz stellt schwach strohgelbe, mikroskopische, in kaltem Wasser nur wenig lösliche Prismen dar. Beim Behandeln mit Salzsäure bildet sich ein gelbes Salz, $PtSO_3 \cdot K_2SO_3$ oder $Pt(KSO_3)_2$.

Schwefligsaures Platinchlorür-Kalium, Kaliumplatochlorosulfosaures Kalium, $K_2PtCl_3(KSO_3) = PtCl(KSO_3) \cdot 2KCl$, erhält man in orangegelben Prismen beim Erwärmen von Kaliumplatinchlorid mit schwefliger Säure und Versetzen der eingedunsteten Lösung mit Kaliumchlorid.

Das Natriumplatosulfit, $Na_2Pt(NaSO_3)_4 \cdot 7H_2O = Pt(NaSO_3)_2 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, wird ähnlich wie das Kaliumsalz erhalten, nur dass zum Neutralisiren der Lösungen Natriumcarbonat verwendet wird. Es bildet ein weisses Pulver, das weder in kaltem noch in warmem Wasser beträchtlich löslich, in Alkohol und Salzlösungen unlöslich ist. Beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht das saure Salz, $Na_2SO_3 \cdot PtSO_3 \cdot H_2O$ oder $Na_2Pt(HSO_3)_2O$, als gelbes Pulver, das sich von der freien Natriumplatinosulfosäure, $Na_2Pt(HSO_3)_4$, dadurch unterscheidet, dass zwei Gruppen HSO_3 durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind.

Ammoniumplatosulfit, $(NH_4)_2Pt(NH_4SO_3)_4 \cdot 3H_2O = PtSO_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_3 \cdot 3H_2O$. Dieses Salz wird aus Ammoniumplatinchlorür und neutralem Ammoniumsulfit (226) oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Ammoniumsulfit, welches Platinoxydhydrat suspendirt enthält (224), in kleinen, löslichen Nadeln erhalten. Wird Platinchloridlösung durch schweflige Säure entfärbt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Alkohol versetzt, so fällt das Salz $PtSO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2Pt(HSO_3)_2O$ in weissen, krystallinischen Flocken nieder.

Das Silbersalz, $Ag_2Pt(AgSO_3)_4 = 3Ag_2SO_3 \cdot PtSO_3$, ist ein weisser, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Saures schwefligsaures Platinchlorür-Ammonium oder Ammoniumplatotrichlorsulfosäure, $(NH_4)_2PtCl_3(HSO_3)$, krystallisirt in langen, orangegelben, zerfliesslichen Nadeln aus einer Auflösung von Platinsalmiak oder Ammoniumplatinchlorür in warmer concentrirter schwefliger Säure.

Es sind ferner noch Salze dargestellt, welche zum Theil zwei verschiedene Alkalimetalle enthalten und am einfachsten als Salze der ebengenannten Säure aufgefasst werden. So das Kaliumsalz, $(NH_4)_2PtCl_3(KSO_3)$, prachtvolle, orangegelbe, rhombische Krystalle (227), das Natriumsalz, $(NH_4)_2PtCl_3(NaSO_3) \cdot H_2O$, beide durch Neutralisiren der Säure mit den betr. Carbonaten zu erhalten. Das Baryumsalz ist complicirterer Zusammensetzung und entspricht der Formel $[(NH_4)_2PtCl_3SO_3]_2Ba \cdot (NH_4)_2PtCl_3SO_3 \cdot BaCl \cdot 3H_2O$; es entsteht beim Neutralisiren der Säure mit Baryt und Abdampfen. Die Calcium- und Magnesiumverbindungen der Säure sind ungemein zerfliesslich und daher ihre Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt.

Eine weitere Säure des Platins, die Wasserstoff-Ammoniummonochlor-Anhydroplatosulfosäure oder das saure schwefligsaure Platinchlorüroxydul-Ammonium hat die Zusammensetzung $(NH_4)HPtCl(SO_3)(HSO_3) \cdot 4H_2O$, und entsteht beim Auflösen von Ammoniumplatinchlorür in saurem Ammoniumsulfit. Beim Verdunsten krystallisirt die Verbindung in schönen farblosen Prismen. Sie ist eine zweibasische Säure, deren Kaliumsalz, durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat und Eindunsten der Lösung zu erhalten, farblose, sehr zerfliessliche Prismen bildet, deren Zusammensetzung der Formel $(NH_4)KPtCl(SO_3)(KSO_3) \cdot 3H_2O$ entspricht. Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2PtCl(SO_3)(SO_3 \cdot NH_4) \cdot 3H_2O$, Ammoniummonochlor-Anhydroplatosulfosaures Ammonium, entsteht beim Eintragen von Ammoniumplatinchlorür in eine concentrirte Lösung von neutralem Ammoniumsulfit und krystallisirt in schwach gelben, anscheinend monoklinen Prismen.

Hyposulfite des Platins sind nur in Doppelsalzen bekannt, die beim Auflösen von Ammoniumplatinchlorür oder auch Platinchlorid in einer concentrirten Lösung von Natriumhyposulfit und Fällen der Lösung durch Zusatz von Alkohol erhalten werden. Untersucht ist nur

Natriumplatohyposulfit oder unterschwefligsaures Platinoxydul-Natrium, $PtS_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O = Na_2Pt(S_2O_3Na)_4 \cdot 10H_2O$, eine schwefelgelbe Krystallmasse [SCHOTTLÄNDER (228)]. Auch sind Salze der Zusammensetzung $PtS_2O_3 \cdot 4Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$, $PtS_2O_3 \cdot 6Na_2S_2O_3 \cdot 19H_2O$ und $2PtS_2O_3 \cdot 7Na_2S_2O_3 \cdot 18H_2O$ erhalten worden (229).

Platosulfat, schwefelsaures Platinoxydul, $PtSO_4$ (?), ist durch Auflösen von Platinoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure (BERZELIUS) oder Abrauchen von Platinchlorür mit concentrirter Schwefelsäure (VAUQUELIN) als dunkle Lösung oder Syrup erhalten, aber nicht rein dargestellt worden.

Platohypophosphit, Unterphosphorigsaures Platinoxydul, $Pt(PH_2O_2)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Platinchlorid als gelber, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag, der sich über 100° erhitzt unter Entwicklung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas zersetzt (230).

2. Salze des Platinoxyds, Platinisalze.

Von Salzen des vierwerthigen Platins mit Sauerstoffsäuren sind nur verhältnissmässig wenige und auch diese nur unvollkommen bekannt.

Platininitrat, salpetersaures Platinoxyd, $Pt(NO_3)_4$ (?). Beim Auflösen von Platinoxydhydrat in Salpetersäure oder besser durch Umsetzung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Baryumnitrat wird eine dunkelbraune Lösung dieses Salzes erhalten, die sich beim Verdampfen zum Theil zersetzt.

Platinisulfat, schwefelsaures Platinoxyd, $Pt(SO_4)_2$. Diese Verbindung wird durch Abdampfen von Platinchlorid mit concentrirter Schwefelsäure (auf 1 Thl. Platin 1 Thl. concentrirte Säure) als dunkelbraune, fast schwarze Salzmasse erhalten. Auch durch Oxydation des Platinsulfids, PtS_2, mit rauchender Salpetersäure (E. Davy) oder Lösen des Oxydhydrates in Schwefelsäure kann das Salz erhalten werden. Alkalien wirken in der Kälte nicht ein, beim Kochen scheiden sich basische Doppelsalze ab (Berzelius).

Platinylsulfit, $PtO(SO_3)$ (?) ist wahrscheinlich in der dunkelrothbraunen Lösung enthalten, wie sie entsteht, wenn Schwefeldioxyd auf in Wasser suspendirtes Platinoxydhydrat einwirkt. Auf Zusatz der entsprechenden Alkalisulfite werden rothbraune, krystallinische Niederschläge von Doppelsalzen erhalten. Birnbaum (231) hat so dargestellt

Kaliumplatinylsulfit, $K_2SO_3 \cdot PtO(SO_3) \cdot H_2O$, und Natriumplatinylsulfit, $2Na_2SO_3 \cdot PtO(SO_3) \cdot 2H_2O$. In diesen Verbindungen ist das zweiwerthige Radikal Platinyl, $\overset{IV}{Pt}\overset{II}{O}$ anzunehmen; gegen die Auffassung von $PtO \cdot SO_3$ als $PtSO_4$, d. h. Sulfat des zweiwerthigen Platins, spricht der Umstand, dass durch Chlorbaryum kein Baryumsulfat gefällt und dass bei der Einwirkung von Salzsäure schweflige Säure ausgetrieben und Platinchlorid gebildet wird.

Platinmolybdänsaures Natrium, $10MoO_3 \cdot PtO_2 \cdot 4Na_2O \cdot 29H_2O$, bildet bernsteingelbe, tafelförmige Krystalle. Aus dem blassgrünlichen Silbersalz lässt sich die freie Platinmolybdänsäure als gelbgrüne, krystallinische Verbindung erhalten [W. Gibbs (232)].

Platinwolframsaures Natrium, $10WO_3 \cdot PtO_2 \cdot 4Na_2O \cdot 25H_2O$, wird analog der Molybdänverbindung durch Kochen von Platinoxydhydrat mit saurem Natriumwolframat und Abdampfen in grossen, olivengrünen Krystallen erhalten. Dabei entsteht ein in honiggelben, glänzenden Krystallen sich ausscheidendes, isomeres oder metameres Natriumsalz, von welchem sich eine Reihe gelber Salze ableitet; so ein Kaliumsalz $10WO_3 \cdot PtO_2 \cdot 4K_2O \cdot 9H_2O$ und ein Ammoniumsalz $10WO_3 \cdot PtO_2 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12H_2O$ [W. Gibbs (232)].

Platinate.

Das Platinhydroxyd bildet mit starken Basen Verbindungen, wobei es die Rolle einer Säure spielt, ähnlich wie dies das Aluminiumhydroxyd bei Bildung der Aluminate, das Zink- oder Chromhydroxyd in ihren Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat thun. Diese Doppelverbindungen des Platinhydroxyds mit Basen werden daher auch als platinsaure Salze oder Platinate bezeichnet.

Dieselben werden im Allgemeinen erhalten durch Einwirkung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien auf Platinchlorid, wobei die Reaction durch Be-

lichtung mit direktem Sonnenlicht, durch Kochen der Lösung oder auch durch Schmelzen des trocknen Gemisches verstärkt wird. In letzterem Falle kann statt des Chlorids Platinschwamm (233) verwendet werden. Die Platinate bleiben beim Behandeln der Masse mit Wasser unlöslich zurück, während das überschüssige Alkali, sowie die gebildeten Alkalichloride in Lösung gehen.

Natriumplatinat, Platinoxydnatron, $Na_2O \cdot 3PtO_2 \cdot 6H_2O = [Pt(OH)_4]_3 \cdot Na_2O$, stellt ein röthlichgelbes, zuweilen krystallinisches Pulver dar (235), aus dem verdünnte Säuren das Natron ausziehen, so dass Platinoxydhydrat zurückbleibt (236). Das Kaliumplatinat ist ein rostfarbenes Pulver.

Calciumchloroplatinat, $2CaO \cdot Pt_2O_3Cl_2 \cdot 7H_2O = Pt(O_3Cl_2Ca_2) \cdot Pt(OH)_4 \cdot 5H_2O$, entsteht aus Wasserstoffplatinchlorid und Kalkwasser im Sonnenlicht als gelbweisser pulveriger Niederschlag, der nach dem Glühen und Behandeln mit Salpetersäure violettes Platinoxydul hinterlässt (237).

Baryumplatinat erhielt ROUSSEAU (233) in hexagonalen Prismen der Formel $2PtO_2 \cdot 3BaO$ beim Schmelzen von Aetzbaryt im Platintiegel unter Zusatz von Platinchlorid und Chlor- oder Brombaryum; dasselbe ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure. Von wesentlich anderer Zusammensetzung waren die von TOPSOE (238) und von JOHANNSEN (239) erhaltenen Salze.

Analog wie Platinoxyd gegen stark basische Oxyde sich als Säure verhält, zeigt Platinsulfid den Sulfiden der Alkalimetalle gegenüber die Eigenschaften eines Sulfanhydrids und bildet mit denselben die

Sulfosalze des Platins, Sulfoplatinate.

Die Sulfosalze (234) des Platins leiten sich von den beiden Sulfosäuren $H_2Pt_4S_6$ und $H_4Pt_3S_6$ ab. Diese lassen sich ihrerseits zurückführen auf die einfache Sulfosäure, $H_2\overset{VIII}{Pt}S_3 = PtS_2 \cdot H_2S$. Durch Ersatz der drei Schwefelatome durch sechs einwerthige Gruppen HS entsteht aus dieser die Säure $H_2Pt(SH)_6$. Werden in dieser die sechs Wasserstoffatome der SH-Gruppen durch drei zweiwerthige Platinatome erzetzt, so erhält man die Säure, $H_2Pt(S_6Pt_3) = H_2Pt_4S_6$, durch Eintritt von nur zwei Platinatomen an Stelle von vier Wasserstoffatomen aber die Säure $H_2Pt(S_6H_2Pt_2) = H_4Pt_3S_6$.

Schwefelplatinwasserstoff, $H_2Pt_4S_6$. entsteht durch Behandlung des entsprechenden Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure, die Säure $H_4Pt_3S_6$ in analoger Weise aus dem Natriumsalz.

Kaliumplatinsulfid, Kaliumplatin-Sulfoplatinat, $K_2Pt_4S_6$. Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1—2 Thln. Platinschwamm mit 12 Thln. einer Mischung von gleichen Theilen Kaliumcarbonat und Schwefel in einem Porcellantiegel zusammen und erhält einige Minuten über dem Gebläse in Fluss, so hinterbleibt beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser Kaliumplatinsulfid in blaugrauen, metallglänzenden Krystalltäfelchen oder grösseren Blättern vom spec. Gew. 6·44 bei 15°. Dieselben verglimmen beim Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Platin und Kaliumsulfat, beim Erhitzen im Wasserstoff entsteht vorwiegend Metall und Schwefelwasserstoff.

Dinatriumplatinsulfid, Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, $Na_4Pt_3S_6$, wird unter Verwendung von Natriumcarbonat analog wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Es stellt kupferrothe rhombische Nadeln dar, welche an der Luft rasch dunkeln. Beim Zusammenbringen mit den Verbindungen anderer Metalle wird Natrium gegen letztere umgetauscht. So hat man Silber, Thallium,

Kupfer, Blei, Quecksilber, Mangan, Eisen, Cadmium, Zink und Zinn, ja sogar Platin für das Natrium eingeführt. Im letzteren Falle entsteht $Pt \cdot Pt_3S_6 = 2Pt_2S_3$.

Platin und Stickstoff.

Platinbasen (ammoniakalische).

Das Platin ist, ähnlich wie Kobalt, Quecksilber und Chrom, befähigt, mit Ammoniak Verbindungen einzugehen, die als ammoniakalische Platinbasen bezeichnet werden. Auch den übrigen Metallen der Platingruppe kommt diese Fähigkeit zu, sie ist aber beim Platin in hervorragendster Weise entwickelt und die so entstandenen Verbindungen sind am genauesten beim Platin untersucht. Eine grosse Zahl von Forschern haben sich mit denselben beschäftigt, theils praktisch, so MAGNUS (245), GROS (246), REISET (247), PEYRONE (248), GERHARDT und LAURENT (250), RAEWSKY (251), CLEVE (254), theils auch speculativ, namentlich hinsichtlich der Constitution dieser Körper, so BERZELIUS (252), HOFMANN (241), CLAUS (253), WELTZIEN (242), KOLBE (243) und GRIMM (244) und namentlich in neuerer Zeit BLOMSTRAND (255) und JÖRGENSEN (256).

Es sind namentlich zwei Anschauungsweisen, welche hervorragend Beachtung gefunden haben.

Die erste dieser Theorien, namentlich durch A. W. HOFMANN (241), WELTZIEN (242), KOLBE (243), GRIMM (244) vertreten, betrachtet die ammoniakalischen Metallverbindungen als Salze von Basen, die ihrerseits sich von dem hypothetischen Ammonium, NH_4, dadurch ableiten, dass in diesem letzteren ein Theil des Wasserstoffs durch die Ammoniumgruppe, (NH_4), selbst wieder vertreten werden kann, während ein anderer Theil durch positive Elemente, wie Metalle, oder auch Metallverbindungen ersetzt wird. So wird das schwefelsaure Kupferammoniak, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$, und das analog constituirte Platinchlorür-Ammoniak, $PtCl_2 \cdot 4NH_3$, aufgefasst als

$$Cu\begin{matrix} \diagup NH_2(NH_4) \diagdown \\ \diagdown NH_2(NH_4) \diagup \end{matrix}SO_4; \quad Pt\begin{matrix} \diagup NH_2(NH_4)Cl \\ \diagdown NH_2(NH_4)Cl \end{matrix}.$$

(Vergl. hierüber auch den Artikel »Palladiumbasen«, dieses Handwörterbuch Bd. VIII, pag. 450.) Zur Erklärung der Constitution der Platinbasen war die Annahme nicht zu umgehen, dass statt des Platinatoms auch die zweiwerthigen Gruppen, $\overset{IV}{Pt}\overset{II}{O}$ und $\overset{IV}{Pt}\overset{I}{Cl_2}$, für je zwei Wasserstoffatome im Ammonium substituirend eintreten können, ebenso die übrigen Halogenverbindungen des Platins oder selbst die Gruppe $PtSO_4$. Gegen diese Hypothese, welche eine Anzahl der Platinbasen nur durch ziemlich gezwungene Annahmen zu erklären vermochte, machte CLAUS (257) namentlich geltend, dass die Ammoniakbasen des Iridium- und Rhodiumsesquioxydes sich in das Schema nicht einordnen lassen; er betrachtet diese Körper als gepaarte Ammoniakverbindungen, in welchen er, entsprechend der Thatsache, dass die Sättigungscapacität dieser Basen nur vom Metalloxyd abhängt und in keiner Beziehung zu ihrem Ammoniakgehalt steht, basisch passives Ammoniak annimmt. Die wesentlichste Unterstützung aber erfuhr diese namentlich auch von BLOMSTRAND (258) vertretene und weiter ausgebildete CLAUS'sche Auffassung durch die Arbeiten von JÖRGENSEN (259). Es ist einleuchtend, dass die Hypothese einer Substitution von Wasserstoff der Ammoniumgruppe, NH_4, nur so lange aufrecht erhalten werden kann, als substituirbarer Wasserstoff an den Stickstoff gebunden erscheint; gelingt es aber, analoge Verbindungen darzustellen mittelst zusammengesetzter Ammoniake, bei

denen der sämmtliche Wasserstoff schon durch andere Atomgruppen ersetzt ist, so wird sie unhaltbar. Derartige Verbindungen sind nun in der That von Jörgensen (259) erhalten worden unter Verwendung von Pyridin statt Ammoniak. Das Pyridin, $N(C_5H_5)$ (s. das.), enthält fünf Gruppen CH, die sämmtlich mittelst ihrer Kohlenstoffatome mit dem Stickstoff zusammenhängen, so dass letzterer also nicht mehr mit Wasserstoff verbunden ist. Nimmt man an, dass der dreiwerthige Stickstoff des Pyridinringes in fünfwerthigen übergeht, so ist die Gruppe $N(C_5H_5)$ zweiwerthig, ebenso wie das Ammoniak NH_3 zweiwerthig wird, wenn man in ihm den Stickstoff fünfwerthig annimmt. Die Constitution des Platinchlorürpyridins, $PtCl_2 \cdot 4N(C_5H_5)$, und jene des ihm entsprechenden Platinchlorürammoniaks, $PtCl_2 \cdot 4NH_3$, wird nach dieser Auffassung wiedergegeben durch die Formeln:

$$\mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}\overset{v}{N}(C_5H_5) - \overset{v}{N}(C_5H_5)Cl \\ \overset{v}{N}(C_5H_5) - \overset{v}{N}(C_5H_5)Cl\end{array}\right. \quad \text{und} \quad \mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}\overset{v}{N}H_3 - \overset{v}{N}H_3 - Cl \\ \overset{v}{N}H_3 - \overset{v}{N}H_3 - Cl\end{array}\right. .$$

Eintheilung der Platinammoniakverbindungen (258). Die Platinbasen gliedern sich zunächst in die beiden grossen Gruppen der

Platinoxydul- oder Plato- (vor Vokalen Platos-)basen und der Platinoxyd- oder Platinibasen.

Eine jede derselben hat wieder mehrere Unterabtheilungen von Verbindungen, deren Glieder nach den nachfolgend angegebenen schematischen Formeln zusammengesetzt sind, in welchen R sowohl einwerthige Elemente und Atomgruppen, wie Cl, OH, J, NH_3, bedeutet, als auch äquivalente Mengen mehrwerthiger Gruppen, wie SO_4 u. s. w.

I. Platoverbindungen.

1. Platosammine, $\overset{II}{\mathrm{Pt}}\left<\begin{array}{l}NH_3 - R \\ NH_3 - R\end{array}\right.$.

2. Platodiammine, $\overset{II}{\mathrm{Pt}}\left<\begin{array}{l}NH_3 - NH_3 - R \\ NH_3 - NH_3 - R\end{array}\right.$.

3. Platosemidiammine, $\overset{II}{\mathrm{Pt}}\left<\begin{array}{l}NH_3 - NH_3 - R \\ R\end{array}\right.$.

4. Platomonodiammine, $\mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}NH_3 - NH_3 - R \\ NH_3R\end{array}\right.$.

Zum Verständniss dieser von Blomstrand (258) eingeführten Nomenclatur ist zunächst zu bemerken, dass nicht die Summe der mit dem Platinatom verbundenen Ammoniakgruppen durch das Zahlwort genannt wird, sondern nur die Zahl der direkt mit einander verbundenen Ammoniakgruppen, wobei, wenn nichts anderes angegeben, Symmetrie der an das Platin gebundenen Atomketten vorausgesetzt wird. So ist das Platosammin $\mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}NH_3 - R \\ NH_3 - R\end{array}\right.$ ein Monammin; die Verbindung $\mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}NH_3 - NH_3 - R \\ R\end{array}\right.$ enthält nur eine Diamminkette $NH_3 - NH_3 - R$, wird also als halbes oder Semidiammin bezeichnet, während $\mathrm{Pt}\left<\begin{array}{l}NH_3 - NH_3 - R \\ NH_3 - R\end{array}\right.$ (oben) eine Diammin- und (unten in der Formel) eine Monamminkette enthält, was durch die Benennung Platomonodiammin ausgedrückt werden soll.

Die Schreibweise Ammin ist von Blomstrand zur Unterscheidung von den die Amidogruppe NH_2 enthaltenden Aminen gewählt worden.

Als einfachste Ammoniakbasen des Platins erscheinen die Semiammine der allgemeinen Formel $\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Pt}}\left\langle\begin{matrix}NH_3 - R\\ R\end{matrix}\right.$, die für sich nicht bekannt sind; das Chlorid, $Pt(NH_3)Cl_2$, ist vielleicht in einem in neuester Zeit dargestellten Doppelsalze enthalten (268).

II. Platini- (abgekürzt Platin-) Verbindungen.

5. Platinammine, $\left.\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\right\rangle\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Pt}}\left\langle\begin{matrix}NH_3 - R\\ NH_3 - R\end{matrix}\right.$.

6. Platindiammine, $\left.\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\right\rangle\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Pt}}\left\langle\begin{matrix}NH_3 - NH_3 - R\\ NH_3 - NH_3 - R\end{matrix}\right.$.

7. Platinsemidiammine, $\left.\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\right\rangle\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Pt}}\left\langle\begin{matrix}NH_3 - NH_3 - R\\ R\end{matrix}\right.$.

8. Platinmonodiammine, $\left.\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\right\rangle\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Pt}}\left\langle\begin{matrix}NH_3 - NH_3 - R\\ NH_3 - R\end{matrix}\right.$.

Bei diesen, vierwerthiges Platin enthaltenden Verbindungen sind die beiden hinzugekommenen Valenzen des Platinatoms durch zwei negative Radikale gesättigt, und sie unterscheiden sich daher von den Platoverbindungen durch einen Mehrgehalt von R_2.

Wie ein Blick auf die oben angeführten Constitutionsformeln zeigt, sind die Platobasen I, 1. und 3., also die Platosammine und Platosemidiammine isomer, und ebenso die Platinbasen unter II, 5. und 7., also die Platinammine und Platinsemidiammine. Die Thatsache einer Isomerie ist von CLEVE (260) namentlich durch die Darstellung zweier ganz verschiedener Anilinverbindungen, $Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2Cl_2$, beide dem Platodiamminchlorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, entsprechend, bewiesen worden; welche der beiden möglichen Constitutionsformeln aber der einen oder anderen Verbindung zukommt, ist weder durch seine, noch durch JÖRGENSEN's (259) Arbeiten sicher erwiesen.

Eine weitere Gruppe von Platinbasen lässt sich zusammenfassen als

Diplatinverbindungen.

Dieselben enthalten je zwei zu einer Gruppe vereinigte Platinatome, welche zwei-, drei- oder vierwerthig auftreten, so dass drei Arten von Platindoppelatomen darin angenommen werden können:

$$\begin{matrix}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Pt}} -\\ |\,\mathrm{II}\\ \mathrm{Pt} -\end{matrix}\qquad\qquad \begin{matrix}- \overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Pt}} -\\ |\,\mathrm{III}\\ - \mathrm{Pt} -\end{matrix}\qquad\qquad \begin{matrix}- \overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Pt}} =\\ |\,\mathrm{IV}\\ - \mathrm{Pt} =\end{matrix}$$

Pt_2 zweiwerthig, Pt_2 vierwerthig, Pt_2 sechswerthig.

Von diesen leiten sich die Verbindungen ab der Formeln

9. Diplatodiammine, $\begin{matrix}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Pt}} - NH_3 - NH_3 - R\\ |\,\mathrm{II}\\ \mathrm{Pt} - NH_3 - NH_3 - R\end{matrix}$.

10. Diplatosindiammine, $\begin{matrix}R - \overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Pt}} - NH_3 - NH_3 - R\\ |\,\mathrm{III}\\ R - \mathrm{Pt} - NH_3 - NH_3 - R\end{matrix}$

oder

$$\begin{matrix} & \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Pt}} - NH_3 - NH_3 - R\\ & |\,\mathrm{IV}\\ \begin{matrix}R -\\ R -\end{matrix} & \mathrm{Pt} - NH_3 - NH_3 - R\end{matrix}.$$

11. Diplatinammine,
$$\begin{array}{l} R-\overset{IV}{Pt}\begin{cases} NH_3R \\ NH_3R \end{cases} \\ \quad | \\ R-\overset{IV}{Pt}\begin{cases} NH_3R \\ NH_3R \end{cases} \end{array}\cdot$$

12. Diplatindiammine,
$$\begin{array}{l} R-\overset{IV}{Pt}\begin{cases} NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \end{cases} \\ \quad | \\ R-\overset{IV}{Pt}\begin{cases} NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \end{cases} \end{array}\cdot$$

Von den Diplatinverbindungen sind diejenigen der letzten Formel die wichtigeren und besser bekannten. Die Mittelstellung der Basen unter 10., der Diplatosindiammine, zwischen den Plato- und Platinverbindungen soll dadurch bezeichnet werden, dass die Endungen beider Worte in den Namen aufgenommen sind.

Es sind ferner noch Jodide von Platinbasen mit 4 und selbst 8 Atomen Platin bekannt, so das Tetraplatinamminjodid, $J_2Pt_4 \cdot 8NH_3 \cdot J_8$, und Oktoplatinamminjodid, $J_2Pt_8 \cdot 16NH_3 \cdot J_{16}$.

Gleich dem Pyridin und Anilin können noch zahlreiche andere organische Basen an Stelle des Ammoniaks in diese Verbindungen eintreten, auch kann der Stickstoff des Ammoniaks durch Phosphor oder auch durch Arsen ersetzt werden, wodurch die grosse Zahl der Platinbasen noch eine erhebliche Vermehrung erfahren hat.

I. Platoverbindungen.

1. Platosammine, $Pt(NH_3)_2R_2$.

Auch als Platosammoniumverbindungen oder als Verbindungen von REISET's zweiter Base bezeichnet.

Die freie Base Platosamminhydroxyd, $Pt(NH_3)_2(OH)_2$, wird nach OLDING (261) aus dem Sulfat und Barytwasser erhalten und stellt eine krystallisirbare, sehr leicht lösliche Masse dar. Die Lösung reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, zieht Kohlensäure aus der Luft an, neutralisirt Säuren und fällt Metallsalze. Es ist übrigens möglich, dass die so entstehende Base nicht die angegebene Konstitution besitzt, sondern das isomere Platosemidiamminhydroxyd ist (s. dieses).

Wird REISET's erste Base, das Platodiamminhydroxyd, auf 110° erhitzt, so entsteht das Oxyd $Pt(NH_3)_2O$, das Anhydrid des Platosamminhydroxydes, als graue, in Wasser und Ammoniak unlösliche Masse, die beim Erhitzen in einer Retorte auf 195° in Stickstoff, Ammoniak, Wasser und Platin zerfällt: $3Pt(NH_3)_2O = 2N + 3Pt + 4NH_3 + 3H_2O$, bei Luftzutritt auf 200° erhitzt aber unter Zischen verglimmt und ebenfalls Platin zurücklässt.

Die Salze des Platosamminhydroxyds werden meist durch Erhitzen der entsprechenden Platodiamminsalze dargestellt, welche dabei 2 Mol. Ammoniak abgeben, z. B.:

$$Pt\begin{cases} NH_3-NH_3-Cl \\ NH_3-NH_3-Cl \end{cases} = Pt\begin{cases} NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{cases} + 2NH_3,$$

andererseits gehen sie beim Erhitzen mit Ammoniak unter Aufnahme von solchem wieder in Platodiamminsalze über. Durch Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom, Jod, Eisenchlorid, Kaliumpermanganat mit Salzsäure, werden sie in Platiniverbindungen übergeführt.

Platosamminchlorid, $Pt\begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}$, REISET's zweites Chlorid (248). Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen des Platodiamminchlorids auf 250° oder

durch Abdampfen dieser Verbindung mit Salzsäure auf dem Wasserbade und Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Wasser:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2HCl = Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_4Cl.$$

Auch beim Versetzen der Lösungen von Platosamminnitrat oder -sulfat mit Salzsäure fällt das Chlorid als schwer löslich aus. Das grüne MAGNUS'sche Salz (s. d.) geht beim Kochen mit der concentrirten Lösung eines Ammoniaksalzes ebenfalls in Platosamminchlorid (oder in das damit isomere Semiplatosamminchlorid) über.

Platosamminchlorid bildet ein schwefelgelbes, aus mikroskopischen Oktaëdern bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Wasser sehr schwer (bei 0° in 4472 Thln.), in kochendem leichter löslich (in 130 bis 140 Thln.) ist. Ammoniak löst zu Platodiamminchlorid, Königswasser zu Platinamminchlorid:

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + Cl_2 = Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2.$$

Mit diesem Salze sind isomer, bezw. polymer, das Platosemidiamminchlorid, ferner aus der Diamminreihe das grüne MAGNUS'sche Salz und ein rothes, von PEYRONE dargestelltes Chlorid aus der Platomonodiamminreihe. Weitere, vielleicht isomere Verbindungen beschreiben PEYRONE (248) und COSSA (262); ein Doppelsalz mit Ammoniumchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_2 \cdot 2NH_4Cl$, erhielt GRIMM (244).

Beim. Behandeln von je 2 Mol. des Chlorides (auch des isomeren Platosemidiamminchlorids) mit 1 Mol Silbernitrat entsteht 1 Mol. Platosamminnitrat und 1 Mol. des Chlorids bleibt unverändert. Beim Erhitzen auf 270° tritt Zersetzung ein nach der Gleichung:

$$3Pt(NH_3)_2Cl_2 = 3Pt + 4NH_4Cl + 2HCl + 2N.$$

Der Ammoniakverbindung entsprechende Verbindungen mit stickstoffhaltigen organischen Basen sind gleichfalls dargestellt, so namentlich das Platopyridinchlorid $Pt(Py)_2Cl_2$ (worin $Py = NC_5H_5$) von JÖRGENSEN (259). [Vergl. über die Pyridinbasen des Platins S. G. HEDIN (263).] Auch die gemischte Verbindung $Pt(NH_3)PyCl_2$ ist erhalten worden.

Das Bromid, $Pt(NH_3)_2Br_2$, wird analog wie das Chlorid durch Erhitzen des Platindiamminbromids, sowie durch Einwirkung von Bromkalium auf das Nitrat erhalten. Es stellt hellgelbe, mikroskopisch kleine Nadeln dar, die auch in heissem Wasser nur wenig löslich sind. Alkylsubstituirte Bromide der Formel $Pt(NH_2R)_2Br_2$ und $Pt(NH_3)(NH_2R)Br_2$, worin R Aethyl, Methyl oder Propyl bedeutet, sind ebenfalls dargestellt worden, ebenso ein Jodid $Pt(NH_2C_3H_7)_2J_2$ [JÖRGENSEN (264)].

Platosamminjodid, $Pt(NH_3)_2J_2$. Beim Kochen von Platodiamminjodid oder durch Erhitzen des Chlorids mit Jodkaliumlösung wird diese Verbindung als schön orangegelbes, sehr schwer lösliches Pulver erhalten, das sich leicht mit Ammoniak wieder zu Platodiamminjodid, mit Jod zu Platinamminjodid $J_2Pt(NH_3)_2J_2$ verbindet (254, 265). Auch das Cyanid $Pt(NH_3)_2Cy_2$ ist dargestellt worden und zwar durch Einwirkung von Cyan, Blausäure oder Cyankalium auf das Chlorid, ebenso das Rhodanid $Pt(NH_3)_2(CyS)_2$ aus Kaliumplatinrhodanid und Ammoniumcarbonat. (BUCKTON, vergl. Bd. III, pag. 112 und 132, Cyanverbindungen).

Das Nitrat, $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, durch doppelte Umsetzung des Chlorids oder Bromids mit Silbernitrat zu erhalten, ist in warmem Wasser leicht löslich und nur schwierig in hellgelben Nädelchen krystallisirt zu erhalten. Chlorhaltige Oxydationsmittel führen in Platinamminchlorid über (CLEVE).

Platosamminnitrit, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, lässt sich sowohl durch Erhitzen

der entsprechenden Diamminverbindung auf 140—150°, als auch aus dem Jodid und Silbernitrit oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorid oder Nitrat erhalten. Es bildet ein weisses, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver, aus welchem Ammoniak die Diamminverbindung nicht wieder regenerirt. Mit Brom vereinigt es sich direkt zu $Br_2Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (254).

Ein Additionsprodukt von Platosamminnitrit und Platonitrit, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2 \cdot Pt(NO_2)_2$, wird durch Erhitzen der entsprechenden Diamminverbindung auf 230 bis 240° und Verdunsten des Filtrates oder auch durch Erhitzen von Platosamminchlorid mit salpetrigsaurem Platinoxydulsilber als goldgelbe, glänzende, in kaltem Wasser nur schwer, leichter in heissem lösliche Schuppen erhalten (Lang).

Platosamminsulfat, $Pt(NH_3)_2SO_4 \cdot H_2O$, wird am besten durch Doppelzersetzung des Jodids mit Silbersulfat und Eindampfen der Lösung erhalten und stellt eine weissgelbe, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliche Salzmasse dar. Auch aus der verdünnten Lösung fällen Chlormetalle das schwer lösliche Chlorid.

Platosamminsulfit, $Pt(NH_3)_2SO_3 \cdot H_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Nitrit und krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln [Cleve (254)]. Mit Alkali- und Metallsulfiten vereinigt es sich zu Doppelsalzen (248) der allgemeinen Formel $Pt(NH_3)_2 \cdot SO_3 \cdot M_2SO_3$ (Unterschied von dem isomeren Platosemidiamminsulfit), die auch aufgefasst werden können als Salze einer

Platosamminsulfosäure, $Pt\begin{cases}NH_3-SO_3H\\NH_3-SO_3H\end{cases}$. So entsteht das platosamminsulfosaure Ammonium, $Pt(NH_3)_2(SO_3NH_4)_2 = Pt(NH_3)_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$, bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniumsulfit auf Platosamminchlorid [Peyrone (248)]. Das entsprechende Natriumsalz, $Pt(NH_3)_2(SO_3Na)_2 \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus der Lösung des Natriumplatosulfits in Salzsäure nach der Uebersättigung mit Ammoniak in glasglänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen; bisweilen treten zugleich kleine Mengen seideglänzender Nadeln mit $4H_2O$ auf, die vielleicht aus der isomeren Platosemidiamminverbindung bestehen (249). Dargestellt ist ferner die Uranylverbindung $Pt(NH_3)_2(SO_3)_2UO_2 \cdot H_2O$, das Manganosalz $Pt(NH_3)_2(SO_3)_2Mn \cdot 4H_2O$, das entsprechende Zinksalz mit $6H_2O$, das Baryumsalz mit $3H_2O$, sowie die Salze des Bleis, Kobalts, Nickels, Kupfers und Silbers.

Als intermediäre Verbindung zwischen der vorgenannten Säure und dem Platosamminchlorid erscheint die

Platosamminchlorosulfosäure, $Pt\begin{cases}NH_3-Cl\\NH_3 \cdot SO_3H\end{cases}$, die sich beim Einleiten von schwefliger Säure in die kochende Lösung des Chlorids bildet und in kleinen weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten wird, welche in Wasser leicht löslich sind. Die Verbindung ist eine einbasische Säure; ihr Ammoniumsalz, $Pt(NH_3)_2ClSO_3(NH_4) \cdot H_2O$, bildet farblose, rhombische Blätter (Peyrone).

Einem nach der allgemeinen Formel $Pt_n(NH_3)_{2n}Cl_{2n}$ zusammengesetzten Doppelsalze giebt Cossa (268) die Formel

$$2[Pt(NH_3)Cl_2] \cdot Pt(NH_3)_4Cl_2$$

und nimmt darin eine neue Base, das Platososemiamminchlorid, $Pt\begin{cases}NH_3Cl\\Cl\end{cases}$, an. Sie enthält nur halb soviel Ammoniak, als das Platosamminchlorid, worauf

der Name hindeuten soll, und bildet so das seither fehlende Uebergangsglied zwischen diesem und dem Platinchlorür $PtCl_2$.

2. Platodiammine, $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3-NH_3-R \\ \diagdown NH_3-NH_3-R' \end{matrix}$ auch Ammoniumplatammoniumverbindungen (KOLBE) oder Verbindungen der ersten REISET'schen Base genannt. Die Zusammensetzung der Salze kann auch durch die empirische Formel $PtR_2 \cdot 4(NH_3)$ ausgedrückt werden.

Platodiamminhydroxyd, $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot NH_3 \cdot OH \\ \diagdown NH_3 \cdot NH_3 \cdot OH \end{matrix} = Pt(NH_3)_4(OH)_2$, wird meist als erste REISET'sche Base bezeichnet. Sie wird durch Zersetzung des Sulfates mit der erforderlichen Menge Barytwasser und Eindunsten des Filtrats im Vacuum in Form weisser Krystallnadeln erhalten, die an der Luft zerfliessen. Die Lösung ist stark ätzend, fast wie Natronlauge, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt aus Ammoniumsalzen Ammoniak aus. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung verliert die Base kein Ammoniak, auch auf Zusatz von Kali nicht; beim trocknen Erhitzen schmilzt sie bei 110° und verliert bei höherer Temperatur die Elemente des Ammoniumoxydes $(NH_3)_2H_2O$, wodurch sie in Platosamminoxyd $Pt(NH_3)_2O$ (s. d.) übergeht, das Anhydrid von REISET's zweiter Base. Die Salze des Platodiammins bilden sich beim Auflösen von Platosalzen, Platosammin- und Platosemidiamminverbindungen in überschüssigem Ammoniak. Das Chlorid ist leicht löslich, die übrigen Salze in kaltem Wasser meist schwer löslich, so dass sie nicht selten aus ersterem durch Zusatz der betreffenden Säure erhalten werden können. Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom oder Salpetersäure, führen in Platindiamminverbindungen über (s. d.); beim trockenen Erhitzen erleiden die Platodiammine, einige auch schon in wässriger Lösung, einen Verlust von 2 Mol. Ammoniak, wodurch sie in Platosamminverbindungen übergehen. Salpetrige Säure erzeugt charakteristische blaue oder grüne Färbungen. Mit Platinchlorür liefert das Chlorid der Base einen grünen Niederschlag, das grüne MAGNUS'sche Salz (s. d.), das den Typus einer Klasse von Doppelsalzen bildet.

Platodiamminchlorid, $Pt\begin{matrix} \diagup (NH_3)_2Cl \\ \diagdown (NH_3)_2Cl \end{matrix} \cdot H_2O$, REISET's erstes Chlorid. Dieses wichtigste Salz der Base wird durch längere Einwirkung von kochender Ammoniakflüssigkeit auf Platinchlorür, auf das (intermediär entstehende) MAGNUS-sche Salz, auf Platosamminchlorid oder auf das mit diesem isomere Platosemidiamminchlorid erhalten und durch Fällen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch kann es durch Reduction des in Wasser vertheilten Platindiamminchlorids mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff erhalten werden [THOMSEN (266)]:

$$Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2 + H_2S = Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2HCl + S.$$

Es bildet völlig farblose, oft mehrere Zoll lange, leicht zerbrechliche, tetragonale Krystalle, die bei 16·5° in 4 Thln. Wasser, noch leichter in heissem Wasser löslich sind, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Lösung des Salzes wird durch Schwefelsäure, Oxalsäure und Salpetersäure zersetzt, indem sich die schwerer löslichen Salze dieser Säure abscheiden; Salpetersäure bildet beim gelinden Erwärmen die Platinverbindung $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4Cl_2$, analog wirken Chlor, Brom, Eisenchlorid. Beim Erhitzen auf 240—270° entsteht unter Ammoniakentwickelung das schwer lösliche Platosamminchlorid (s. d.).

Sehr charakteristisch ist der auf Zusatz von Platinchlorür entstehende grüne

Niederschlag des MAGNUS'schen Salzes (s. d.); auch mit Platinchloridverbindungen werden Fällungen erhalten, nur dass dieselben Platinchlorid an Stelle des Chlorürs enthalten, so ein Chlorplatinat, $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_4$ (267).

Die entsprechende Pyridinverbindung, das Platodipyridinchlorid, $Pt(C_5H_5N)_4Cl_2 \cdot 3H_2O$, wird durch Verdunsten der Lösung des Semidipyridinchlorids mit überschüssigem Pyridin in farblosen, glänzenden Krystallen erhalten. Aus dem Semidipyridinchlorid und Ammoniak oder dem Semidiamminchlorid und Pyridin lässt sich eine aus Pyridin- und Amminverbindung gemischtes Salz $Pt(Py)_2(NH_3)_2Cl_2$ (worin Py = Pyridin NC_5H_5) erhalten, das an concentrirte Salzsäure sowohl Ammoniak als Pyridin abgiebt und in Platosamminpyridinchlorid $Pt(NH_3)PyCl_2$ übergeht. Das mit ersterem isomere Salz $Pt\begin{matrix} \diagup PyNH_3Cl \\ \diagdown NH_3PyCl \end{matrix} \cdot H_2O$, wird aus Platopyridinchlorid und Ammoniak oder Platosamminchlorid und Pyridin als leicht lösliches, schneeweisses Krystallpulver erhalten. Auch die entsprechenden Alkylsubstitutionsproducte sind erhalten worden (259), sowie ein Triäthylphosphinderivat (269).

Platodiamminchlorid-Platinchlorür, $Pt\begin{matrix} \diagup (NH_3)_2Cl \\ \diagdown (NH_3)_2Cl \end{matrix} \cdot PtCl_2$; MAGNUS'sches grünes Salz. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf in Salzsäure gelöstes Platinchlorür. Statt des letzteren kann eine Lösung von Platinchlorid verwendet werden, in welche zunächst solange schweflige Säure eingeleitet wird, bis Salmiak keine Fällung mehr bewirkt (246). Reiner erhält man das Salz, wenn aus dieser Lösung zunächst durch Zusatz von Salmiak Ammoniumplatinchlorür dargestellt, aus Salmiaklösung umkrystallisirt und dann mit Salzsäure und Ammoniak erhitzt wird [CLAUS (270)]. Auch kann es direkt synthetisch durch Zusatz von Platodiamminchlorid zu einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure erhalten werden.

Das MAGNUS'sche Salz stellt grüne, mikroskopische, kurze, platte Prismen oder Nadeln dar, die in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure unlöslich sind, von Ammoniak in Platodiamminchlorid übergeführt, durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Platindiamminsalze umgewandelt werden (Salze von GROS und RAEWSKY). Für die Annahme eines Doppelsalzes spricht der Umstand, dass durch Silbernitrat beim Kochen das Nitrat des Platodiammins gebildet und Platinchlorür abgespalten wird.

Das MAGNUS'sche Salz von der empirischen Formel $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ist isomer, bezw. polymer mit Platosamminchlorid, $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot Cl \\ \diagdown NH_3Cl \end{matrix}$, mit Platosemidiamminchlorid, $Pt\begin{matrix} \diagup NH_3 - NH_3Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, mit dem Platomonodiamminchlorid-Platinchlorür, $2\left[Pt\begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot NH_3Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot Cl \end{matrix}\right] \cdot PtCl_2$, und mit dem Diplatosindiamminchlorid, $Cl_2Pt_2\begin{matrix} \diagup NH_3 - NH_3Cl \\ \diagdown NH_3 - NH_3Cl \end{matrix}$, sowie einem von COSSA erhaltenen Doppelsalze $2[Pt(NH_3)Cl_2] \cdot Pt(NH_3)_4Cl_2$ (268). Dem MAGNUS'schen Salze entsprechen eine Anzahl von Doppelsalzen anderer Metalle, die ebenfalls nach der Formel $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot RCl_2$ zusammengesetzt sind; so ein Bleisalz, $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot PbCl_2$, grosse perlglänzende Blättchen, löslich in heissem Wasser (271). Das entsprechende Kupfersalz, $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot CuCl_2$, bildet einen aus metallglänzenden Blättchen bestehenden schön olivengrünen Niederschlag, der isomer ist mit Kupferammoniumchlorid-Platinchlorür, $Cu(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_2$ (266, 272). Das Doppelsalz

mit Quecksilberchlorid krystallisirt aus Wasser in federigen Massen, die aus kleinen Würfeln bestehen (271). Das Zinksalz ist leicht löslich; es ist isomer mit dem von THOMSEN erhaltenen Doppelsalze des Platinchlorürs mit Zinkammoniumchlorid: $Zn(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_2$. Auch mit Zinnchlorür und Zinnchlorid sind Niederschläge der entsprechenden Doppelsalze erhalten worden.

Organische Derivate des MAGNUS'schen Salzes, so namentlich die Pyridinverbindung und Substitutionsproducte mit Aethyl-, Propyl- und Methylamin sind von JÖRGENSEN (259) beschrieben.

Platodiamminbromid, $Pt(NH_3)_4Br_2 \cdot 3H_2O$, wird durch Wechselzersetzung zwischen dem Sulfat und Brombaryum in rechtwinkeligen flachen Prismen oder Tafeln erhalten, die in Wasser leicht löslich sind und an trockener Luft verwittern (CLEVE).

Das Jodid wird analog wie das Bromid oder auch aus Platosamminjodid und Ammoniak erhalten und stellt perlglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blätter dar, die sich in heissem Wasser leichter lösen, beim Kochen der Lösung aber unter Ammoniakverlust wieder in Platosamminjodid übergehen.

Das Cyanid ist für sich nicht bekannt, wohl aber die Doppelverbindung desselben mit Platincyanür, $Pt(NH_4)_3Cy_2 \cdot PtCy_2$, (s. Bd. III, pag. 112).

Es ist ferner eine Anzahl von Salzen des Platodiammins mit Sauerstoffsäuren bekannt.

Platodiammincarbonat, $Pt(NH_3)_4CO_3 \cdot H_2O$, bildet sich beim Stehen der Lösung der freien Base an der Luft durch Kohlensäureaufnahme, ferner beim Erwärmen des Chlorids mit einer Lösung von Kaliumcarbonat auf 40—50° als weisse, bitter schmeckende Krystallmasse (273). Leitet man in die kalte, concentrirte Lösung des normalen Karbonats Kohlensäure, so scheidet sich das schwer lösliche saure Carbonat, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{<(NH_3)_2CO_3H}{<(NH_3)_2CO_3H}$, ab, das beim Kochen mit Wasser in Sesquicarbonat übergeht. Die Lösungen aller dieser Carbonate reagiren wie jene der entsprechenden Alkalicarbonate alkalisch (265).

Platodiamminnitrat, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, bildet gelbe, biegsame, monokline Krystalle, die sich in etwa 10 Thln. siedenden Wassers lösen und beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen [PEYRONE (248)]. Es wird erhalten entweder durch Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrat oder durch Versetzen einer Lösung des Chlorids mit Salpetersäure. Chlor, Brom und Jod verbinden sich mit dem Salze direkt zu Platindiamminverbindungen, salpetrige Säure fällt beim Einleiten in die stark salpetersaure Lösung schön blaue, mikroskopische Dodekaëder der Verbindung $2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 \cdot N_2O_3 \cdot N_2O_5$.

Platodiamminnitrit, $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$, ebenfalls durch Wechselwirkung des Chlorids mit Silbernitrit zu erhalten, bildet verwitternde, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche, vierseitige, schiefe Prismen. Aus einer Lösung von Platodiamminchlorid scheidet sich auf Zusatz von salpetrigsaurem Platinoxydul-Kalium das Doppelsalz $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2 \cdot Pt(NO_2)_2$ in langen, feinen, gelben Nadeln ab, die in kaltem Wasser kaum, etwas leichter in heissem löslich sind.

Platodiamminphosphat, $Pt(NH_3)_4HPO_4 \cdot H_2O$. Dieses (sekundäre) Phosphat wird durch Versetzen einer Lösung von Platodiamminchlorid mit Phosphorsäure, Neutralisiren mit Ammoniak und Zufügen von Weingeist in Schuppen, durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen, farblosen Tafeln erhalten, die bei 115° ihr Wasser verlieren und sehr leicht löslich sind. Mit

Ammoniumphosphat bildet das Salz verschiedene Doppelverbindungen (254), durch Brom wird es in die Platiniverbindung $BrPt(NH_3)_4PO_4 \cdot 2H_2O$ übergeführt.

Platodiamminsulfat, $Pt(NH_3)_4SO_4$. Man erhält dieses Salz entweder durch Umsetzung zwischen dem Chlorid und Silbersulfat oder durch Behandeln des Chlorids mit mässig starker Schwefelsäure. Das zunächst in fettglänzenden Schuppen erhaltene saure Sulfat geht beim Umkrystallisiren aus heissem ammoniakhaltigem Wasser in das normale Sulfat über. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige Quadratoktaëder, löslich in 32 Thln. Wasser von 16·5°, leichter in heissem Wasser. Brom führt in das entsprechende Platinisalz über, salpetrige Säure bildet ein himmelblaues Salz der Zusammensetzung $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2(NO_3)_2$ [CLEVE (274)].

Das oben erwähnte saure Sulfat bildet sich auch aus dem neutralen auf Zusatz von Schwefelsäure und hat nach CLEVE die Zusammensetzung $5Pt(NH_3)_4SO_4 \cdot 4H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; auch hat derselbe ein weiteres saures Sulfat, $3Pt(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, erhalten.

Platodiamminsulfit, $Pt(NH_3)_4SO_3$, ist von BIRNBAUM (275) durch Erwärmen von Ammoniumchloroplatinsulfonsäure, $(NH_4)_2PtCl_3 \cdot SO_3H$, mit Ammoniak als weisser, krystallinisch-nadliger Niederschlag erhalten worden, der in Wasser fast unlöslich ist. Ein saures Sulfit, $Pt(NH_3)_4(SO_3H)_2 \cdot 2H_2O$, hat CLEVE durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung des GROS'schen Salzes $Cl_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ als farblose, voluminöse Fällung erhalten.

Eine Doppelverbindung des normalen Sulfits mit Platinsulfit der Formel $3Pt(NH_3)_4SO_3 \cdot PtSO_3$, wird aus dem Chlorid und Ammoniumsulfit (PEYRONE) oder saurem Natriumsulfit (CLEVE) in durchsichtigen, in kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser wenig (in 190 Thln.) löslichen Nadeln erhalten. Ein saures Salz $2Pt(NH_3)_4SO_3 \cdot PtSO_3 \cdot H_2SO_3$ erhält man beim Kochen von MAGNUS-schem Salz mit Ammoniumsulfit als weisses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver (PEYRONE, CLEVE).

Platodiamminchromat, $Pt(NH_3)_4CrO_4$, fällt aus der Lösung des Platodiamminchlorids durch neutrales Kaliumchromat als gelbes, fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Verwendet man statt des Kaliumchromats Chromsäure, so fällt das gleichfalls gelbe, schwer lösliche Bichromat, $Pt(NH_3)_4Cr_2O_7$, das aus heissem Wasser in Würfeln krystallisirt. Die Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der Wärme führt in Chloroplatindiamminchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2$, über, während die Chromsäure zu Chromchlorid reducirt wird.

3. Platosemidiammine, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_3 \cdot NH_3 \cdot R}{\diagdown R}$, auch Platinoxydul-Ammoniakverbindungen (CLEVE). Sie sind, wie CLEVE nachwies, isomer mit den oben unter 1. beschriebenen Platosamminverbindungen. PEYRONE (248) hat sie zuerst dargestellt, die genauere Untersuchung rührt von CLEVE (254) her.

Die freie Base, das Platosemidiamminhydroxyd, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_3 \cdot NH_3 \cdot OH}{\diagdown OH}$, ist nicht mit Sicherheit bekannt, da es zweifelhaft ist, ob die von ODLING (261) erhaltene Base $Pt(NH_3)_2(OH)_2$ dieser Reihe oder der isomeren Platosamminreihe (s. oben) angehört. Den Ausgangspunkt für die Salze dieser Reihe bildet das

Platosemidiamminchlorid, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup (NH_3)_2Cl}{\diagdown Cl}$ (PEYRONE's Chlorid). PEYRONE erhielt dasselbe neben Platodiamminchlorid durch Einwirkung von Ammoniak

auf Platinchlorür. Zweckmässiger wird Platinchlorür, durch Erhitzen des Chlorids auf 250° oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid dargestellt, in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und mit einem Ueberschuss dieses Salzes zum Kochen erhitzt. Die erst granatrothe Lösung färbt sich strohgelb und setzt nach einiger Zeit einen schmutziggrünen Körper ab, von dem rasch abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Platosemidiamminchlorid als gelbes Krystallpulver ab, das rasch abfiltrirt werden muss, da es sich andernfalls wieder löst, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden kann.

Andere Darstellungsweisen sind von CLEVE (254) und THOMSEN (276) angegeben.

Es stellt kleine, gelbe Krystalle dar, die sich in 26 Thln. siedendem Wasser und 387 Thln. Wasser von 0° lösen. Beim Erhitzen auf 270° zersetzt es sich unter Entweichen von Ammoniak und Salzsäure.

Das Chlorid wird wie die meisten Salze des Platosemidiammins durch Ammoniak in der Siedehitze in Diamminverbindungen, durch Chlor, Brom, Jod und andere oxydirende Substanzen, namentlich auch Wasserstoffplatinchlorid, in Platinsemidiamminverbindungen, $R_2Pt\begin{matrix}\diagup NH_3\cdot NH_3\cdot R\\ \diagdown R\end{matrix}$, übergeführt.

Die entsprechenden Salze mit substituirten Ammoniaken und Pyridin an Stelle des Ammoniaks hat JÖRGENSEN (259) dargestellt.

Platosemidiamminbromid, $Pt\begin{matrix}\diagup NH_3-NH_3-Br\\ \diagdown Br\end{matrix}$, wird auf Zusatz von Bromkaliumlösung zu der Lösung des Nitrats in goldgelben Nadeln erhalten, welche bald freiwillig in ziegelrothe, flache Nadeln übergehen, aus deren wässriger Lösung wieder die gelben Nadeln krystallisiren. Ganz analog wird das Jodid, $Pt\begin{matrix}\diagup (NH_3)_2J\\ \diagdown J\end{matrix}$, dargestellt; es bildet hellgelbe, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Platosemidiamminnitrat, $Pt\begin{matrix}\diagup NH_3-NH_3-NO_3\\ \diagdown NO_3\end{matrix}$. Dasselbe wird durch Wechselzersetzung zwischen dem Chlorid und Silbernitrat erhalten und bildet in Wasser mässig lösliche, rhombische Blättchen oder Nadeln. Chloride oder Salzsäure fällen das Chlorid, Chlor in activer Form führt in Platinsemidiamminchlorid über. Untersalpetersäure färbt die Lösung blau und liefert einen schweren, weissen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser

Platosemidiamminnitrit, $Pt\begin{matrix}\diagup (NH_3)_2NO_2\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$, ergiebt. Das gleiche Salz wird auch durch Kochen des Nitrats mit einer Lösung von Natriumnitrit, die schwach mit Essigsäure angesäuert ist, erhalten. Es bildet weissgelbe, in kaltem Wasser nur sehr schwer lösliche Nadeln, die beim Erhitzen unter Zurücklassung von schwammigem Platin detoniren. Chlor und Brom addiren sich direkt an das Salz und führen so in die entsprechende Platiniverbindung über.

Platosemidiamminsulfat, $Pt\begin{matrix}\diagup (NH_3)_2 \diagdown\\ \diagdown\quad\quad\diagup\end{matrix}SO_4$. Dasselbe wird durch Wechselzersetzung des Chlorids mit Silbersulfat erhalten und bildet gelbliche, in heissem Wasser leicht lösliche Krystallkrusten.

Das Sulfit ist für sich nicht bekannt, wohl aber Doppelsalze desselben mit Sulfiten, die der Formel $Pt(NH_3)_2SO_3\cdot 2M_2SO_3$ entsprechen, worin $M_2=(NH_4)_2$,

Ag_2, Ba oder Co ist. Sie lassen sich auch auffassen als Doppelverbindungen von Salzen einer

Platosemidiamminsulfosäure, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2SO_3H\\SO_3H\end{cases}$, mit 1 Mol. des betr. anderen Sulfits, so das Ammoniumsalz als, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2SO_3(NH_4)\\SO_3(NH_4)\end{cases}\cdot(NH_4)_2SO_3$.

Die Doppelsalze des isomeren Platosamminsulfits (s. dieses) entsprechen dagegen der empirischen Formel $Pt(NH_3)_2SO_3\cdot M_2SO_3$.

Die Darstellung der Ammoniumverbindung geschieht durch Auflösen von Platosemidiamminchlorid in Ammoniumsulfit und Zusatz von Alkohol. Das Salz bildet farblose, sehr leicht lösliche Nadeln.

Beim anhaltenden Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung von Plato- oder auch Platin-Semidiamminchlorid entsteht

Platosemidiamminchlorosulfosäure, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2SO_3H\\Cl\end{cases}$, in farblosen, leicht löslichen Prismen oder Schuppen, welche durch Königswasser in Platinsemidiamminchlorid übergeführt werden (CLEVE).

Eine Doppelverbindung des Ammoniumsalzes dieser Säure mit jenem der Platosemidiamminsulfosäure, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2SO_3(NH_4)\\Cl\end{cases}\cdot Pt\begin{cases}(NH_3)_2SO_3(NH_4)\\SO_3(NH_4)\end{cases}\cdot 2H_2O$, ist gleichfalls dargestellt und bildet farblose, leicht lösliche Nadeln (CLEVE).

4. Platomonodiammine, $Pt\begin{cases}NH_3\cdot NH_3\cdot R\\NH_3\cdot R\end{cases}$, (CLEVE, BLOMSTRAND). Sie enthalten, an zweiwerthiges Platin gebunden, eine Monamminkette, $NH_3\cdot R$, und eine Diamminkette $(NH_3)_2\cdot R$.

Die freie Base, Platinmonodiamminhydroxyd, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2OH\\NH_3OH\end{cases}$, ist nicht bekannt. Ihre Salze werden meist durch Behandlung des Platinchlorürdoppelsalzes des Chlorids der Base mit dem entsprechenden Silbersalze dargestellt.

Platomonodiamminchlorid, $Pt\begin{cases}(NH_3)_2Cl\\NH_3Cl\end{cases}$. Man erhält das Chlorid durch Zusatz von Salzsäure zu der mit Eis gekühlten Lösung des Nitrats in kleinen, farblosen, glänzenden Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind.

Platomonodiamminchlorid-Platinchlorür, $2\left(Pt\begin{cases}(NH_3)_2Cl\\NH_3Cl\end{cases}\right)\cdot PtCl_2$, hat insofern besondere Wichtigkeit, als es den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Platomonodiamminsalze bildet. Es entsteht beim tropfenweisen Zufügen von kohlensaurem Ammoniak zu einer siedenden Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure, die gleichfalls mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt wurde. Auch unter den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf die salzsaure Lösung des Platinchlorürs findet sich sowohl dieses Doppelsalz (im Niederschlag) als auch das Platomonodiamminchlorid (in der Lösung) und zwar in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen.

Nach der ersten Methode scheidet sich das Salz in schön granatrothen, sechsseitigen Tafeln ab [PEYRONE (277)], die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem reichlicher löslich sind und beim Kochen mit Ammoniak in das MAGNUS'sche grüne Salz übergeführt werden. Da die einfachste empirische Formel dieses letzteren, ebenso wie die unseres Doppelsalzes, $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ist, so sind beide unter sich isomer, bezw. polymer und ebenso mit Platosammin- und Platosemidiamminchlorid.

Durch Wechselwirkung zwischen dem Chlordoppelsalze und Silbernitrat und Eindampfen des Filtrats erhält man das

Platomonodiamminnitrat, $Pt\begin{matrix}\diagup(NH_3)_2-NO_3\\ \diagdown NH_3-NO_3\end{matrix}\cdot H_2O$, in hellgelben, krystallinischen Krusten, die beim Erhitzen verpuffen. In ganz analoger Weise wird durch Silbersulfat das

Platomonodiamminsulfat, $Pt\begin{matrix}\diagup(NH_3)_2\diagdown\\ \diagdown NH_3\diagup\end{matrix}SO_4$, in schneeweissen, nadligen Krusten erhalten, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem weit leichter löslich sind.

II. Platiniverbindungen.

5. Platinammine, $\begin{matrix}R\diagdown\\ R\diagup\end{matrix}\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}\diagup NH_3R\\ \diagdown NH_3R\end{matrix} = R_2Pt(NH_3)_2R_2$, auch bezeichnet als Salze des Platinyldiammoniums, $\overset{IV}{Pt}R_2H_6N_2$, und dann aufzufassen als 2 Mol. NH_4, in denen 2 At. Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe, $\overset{IV}{Pt}R_2$, Platinyl, ersetzt sind, in welcher R_2 durch Cl_2, Br_2, J_2, $(NO_3)_2$, $(NO_2)_2$, SO_4, $(OH)_2$ vertreten sein kann.

Die Platinamminverbindungen entstehen meist aus den entsprechenden Platosamminverbindungen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, namentlich durch direkte Addition von Chlor, Brom oder Jod oder durch Einwirkung von Salpetersäure. Erhitzen mit Ammoniak führt die meisten in Platindiamminverbindungen über, schweflige Säure reducirt zu Platosamminverbindungen. Die direkt an Platin gebundenen Atome oder Radikale zeigen sich viel fester gebunden als die an das Ammoniak angelagerten, so dass die ersteren bei Reactionen weit schwieriger in Umsetzung treten; so wird z. B. die Hälfte des Chlors im Chloro-Chlorid kaum durch Silbernitrat angezeigt.

Hydroxyloplatinamminhydroxyd, $(OH)_2Pt\begin{matrix}\diagup NH_3OH\\ \diagdown NH_3OH\end{matrix}$. Behandelt man die kochende Lösung des Nitratoplatininitrats mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit die freie Base in gelben, glänzenden Kryställchen ab, die aus kurzen, schiefen, rhombischen Säulen bestehen. Sie lösen sich in reinem Wasser fast gar nicht, dagegen leicht in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure. Siedende Kalilauge vermag aus der Verbindung kein Ammoniak auszutreiben, beim Erhitzen bis 130° tritt noch kein Gewichtsverlust ein, über dieser Temperatur aber Zerfall in Wasser, Ammoniak und Platin.

Das Hydroxyloplatinamminhydroxyd bildet mit einer grossen Zahl von Säuren krystallisirbare Salze [Gerhardt und Laurent (250)]. Die Zahl derselben wird noch sehr vermehrt dadurch, dass die an Platin gebundenen beiden Hydroxyle durch andersartige Atome oder Säurereste gesättigt sein können, als die an Ammoniak gebundenen, ja es können die Platinhydroxyle ganz oder doch eines derselben noch in der Verbindung erhalten sein, während die anderen beiden substituirt sind. Die Art der Substitution in der Platinylgruppe $\overset{I}{R}_2Pt$ wird durch Vorsetzen der Namen der betr. Substituenten vor die Silben »Platinammin« ausgedrückt.

So entsehen durch successive Substitution der Hydroxylgruppen die drei Reihen von Salzen:

$$(OH)_2Pt\begin{matrix}NH_3R\\ NH_3R\end{matrix};\quad \begin{matrix}OH\diagdown\\ R\diagup\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_3R\\ NH_3R\end{matrix};\quad R_2Pt\begin{matrix}NH_3R\\ NH_3R\end{matrix}.$$

Dabei können auch die beiden R am Ammoniak durch verschiedene Substituenten ersetzt werden.

a) Hydroxyloverbindungen.

Hydroxyloplatinamminnitrat, $(OH)_2Pt\begin{matrix}<NH_3NO_3\\<NH_3NO_3\end{matrix}\cdot 2H_2O$, wird durch Umsetzung von Chloroplatinamminchlorid und Silbernitrat als weissgelber, krystallinischer Niederschlag von rhombischen oder hexagonalen Blättchen erhalten (250, 254), die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich sind. Salzsäure verändert in der Kälte nicht; Salpetersäure führt beim Abdampfen in das Nitratonitrat über (s. unten).

Das entsprechende Sulfat, $(OH)_2Pt(NH_3)_2SO_4\cdot H_2O$, wird in analoger Weise wie das Nitrat mittelst Silbersulfat erhalten (254) und bildet harte, nadelige, strohgelbe Krusten, die in Wasser schwer löslich sind. Abdampfen mit Schwefelsäure führt in das Sulfatosulfat (s. unten), Salzsäure in das Chlorosulfat und Chlorochlorid über.

b) Chloroverbindungen. In diesen ist als zweiwerthiges Radikal die Gruppe $Cl_2\overset{IV}{Pt}$ (Chloroplatinyl) enthalten und mit zwei Amminketten NH_3R verbunden.

Chloroplatinamminchlorid, $Cl_2Pt\begin{matrix}<NH_3Cl\\<NH_3Cl\end{matrix}$. Man erhält dieses Salz durch directe Addition von Chlor zu Platosamminchlorid, $Pt(NH_3Cl)_2$, indem man in siedendes Wasser, in welchem die letztgenannte Verbindung suspendirt ist, Chlorgas einleitet, bis die citronengelb gewordenen Salztheilchen unter dem Mikroskop nur gelbe oktaëdrische Krystalle des neuen Salzes erkennen lassen (250) oder bis sich die erst gelbliche Flüssigkeit röthlich zu färben beginnt. Statt des freien Chlors kann auch Königswasser oder Kaliumpermanganat und Salzsäure zur Chlorirung dienen (261).

Das Chlorid bildet ein schweres, aus kleinen gelben Quadratoktaëdern bestehendes Pulver, das sich in 100 Thln. Wasser von 0°, in 33—34 Thln. Wasser von 100° löst. Das Salz ist recht beständig; weder concentrirte Salpetersäure, noch Schwefelsäure wirken selbst beim Kochen darauf ein, Kalilauge löst beim Kochen ohne Entwicklung von Ammoniak zu einer goldgelben Flüssigkeit. Ammoniak löst unter Ueberführung in Chloroplatindiamminchlorid. Durch Silbernitrat wird das Chlor erst nach längerem Kochen vollständig gefällt (278). Auf Zusatz von Weingeist zu der ammoniakalischen Lösung entsteht ein weisser käsiger Niederschlag von geringerem Chlorgehalt, der vielleicht die freie Base Chloroplatinamminhydroxyd, $Cl_2Pt(NH_3OH)_2$, darstellt.

Chloroplatinamminnitrit, $Cl_2Pt(NH_3NO_2)_2$, wird aus der Lösung des Nitratonitrits durch überschüssige Salzsäure in farblosen, rhombischen Schuppen gefällt, die in kaltem Wasser nur schwer, leicht in heissem löslich sind. Mit 2 Mol. Silbernitrit, $AgNO_2$, entsteht ein Doppelsalz.

Eine intermediäre Verbindung zwischen Chlorid und Nitrit ist das

Chloroplatinamminnitritochlorid, $Cl_2Pt\begin{matrix}<NH_3Cl\\<NH_3NO_2\end{matrix}$, das aus dem Nitritonitrat und Kaliumplatinchlorür in hell orangefarbenen, rhombischen Tafeln erhalten wird.

c) Bromoverbindungen; sie enthalten das zweiwerthige Radikal Bromoplatinyl, $Br_2\overset{IV}{Pt}$, mit den beiden Amminketten NH_3R verbunden.

Bromoplatinamminbromid, $Br_2Pt\begin{matrix}<NH_3Br\\<NH_3Br\end{matrix}$. Es wird durch Zusatz

von Brom zu in Wasser suspendirtem Platosamminbromid, $Pt(NH_3Br)_2$, erhalten und stellt schwer lösliche, kleine, orangegelbe Tafeln oder Oktaëder dar (254).

Das Nitrit, $Br_2Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, aus Brom und Platosamminnitrit zu erhalten, bildet orangefarbene, sehr schwer lösliche rhombische Täfelchen (254).

d) Jodoverbindungen (Radikal $J_2\overset{IV}{Pt}$, Jodoplatinyl, zweiwerthig).

Jodoplatinamminjodid, $J_2Pt(NH_3J)_2$, durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Platosamminjodid, $Pt(NH_3J)_2$, zu erhalten, bildet ein amorphes, schwarzes Pulver.

e) Nitratoverbindungen. (Radikal $(NO_3)_2\overset{IV}{Pt}$, Nitratoplatinyl, zweiwerthig.)

Nitratoplatinamminnitrat, $(NO_3)_2Pt(NH_3NO_3)_2$. Durch Abdampfen des Hydroxyloplatinamminnitrates (s. oben) mit Salpetersäure erhält man einen Krystallbrei, der beim Waschen mit kaltem Wasser das schwerlösliche Salz rein liefert. Die kleinen, farblosen oder schwach gelblichen, vierseitigen Prismen lösen sich in salpetersäurehaltigem Wasser leicht auf; durch Chlorkalium oder warme Salzsäure werden sie in das Chlorochlorid übergeführt.

Nitratoplatinamminnitrit, $(NO_3)_2Pt(NH_3NO_2)_2$, bildet farblose quadratische Täfelchen; das Salz wird durch Kochen des Platosamminnitrits, $Pt(NH_3NO_2)_2$, mit Salpetersäure erhalten. Jodkalium führt in das schwarze Jodojodid über (254). Als Zwischenstufe zwischen Nitrato- und Chloroverbindungen erscheint das

Chloronitratoplatinamminnitrit, $\begin{matrix}Cl\\NO_3\end{matrix}\!>\!Pt\!\begin{matrix}NH_3NO_2\\NH_3NO_2\end{matrix}$, durch Zusatz von etwas Salzsäure zu der concentrirten Lösung des vorgenannten Salzes in farblosen, rhombischen, leicht löslichen Schüppchen zu erhalten (254).

f) Sulfatoverbindungen (Radikal das zweiwerthige Sulfatoplatinyl, $SO_4\overset{IV}{Pt}$).

Sulfatoplatinamminsulfat, $SO_4Pt(NH_3)_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Das wasserhaltige Salz erhält man beim Eindampfen des wasserfreien Salzes oder auch des Hydroxyloplatinamminsulfats mit Schwefelsäure als gelbweisse Krystallmasse (254).

Wird die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Hydroxylosulfats mit Alkohol gefällt, so entsteht das gelbe, wasserfreie Sulfatosulfat, das durch Wasser wieder in Hydroxylosulfat übergeführt wird.

6. Platindiammine, $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!\overset{IV}{Pt}\!<\!\begin{matrix}NH_3 \cdot NH_3R\\NH_3 \cdot NH_3R\end{matrix}$. Die Platindiammine enthalten die zweiwerthige Gruppe Platinyl, $R_2\overset{IV}{Pt}$, mit zwei Diamminketten $NH_3 - NH_3 - R$ verbunden. Wie bei den Platinamminen kann R sowohl im Platinyl als in der Diamminkette durch verschiedene Elemente oder Radikale ersetzt werden, woraus sich die Möglichkeit der Existenz einer grossen Zahl hierher gehörender Verbindungen voraussehen lässt. Dieselben wurden, soweit sie bekannt sind, von Gerhardt (250), Gros (246), Raewsky (251), Hadow (279) und Cleve (254) dargestellt und untersucht.

Die freie Base der Hydroxyloreihe,

Hydroxyloplatindiamminhydroxyd, $(OH)_2Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3 \cdot NH_3OH\\NH_3 \cdot NH_3OH\end{matrix}$, ist im freien Zustande nicht bekannt, ebensowenig das Anhydrid derselben, das Hydroxyloplatindiamminoxyd.

Die Darstellung der Salze geschieht meist durch Einwirkung freier Halogene und anderer oxydirender Mittel auf die entsprechenden Platodiamminverbindungen, sowie durch Doppelzersetzung.

Bezüglich des chemischen Verhaltens ist hervorzuheben, dass ganz wie bei

den Platinamminverbindungen die R-Gruppen im Platinyl, R_2Pt, weit beständiger, also weniger umsetzungsfähig sind, als jene in der Diamminkette NH_3-NH_3-R.

a) Hydroxyloreihe, (Radikal $(OH)_2Pt=$ Hydroxyloplatinyl zweiwerthig).

Hydroxyloplatindiamminnitrat, $(OH)_2Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{<(NH_3)_2NO_3}{<(NH_3)_2NO_3}$, ist ein weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösliches Pulver, das beim trockenen Erhitzen im Röhrchen unter Erglühen heftig verpufft. Die Darstellung geschieht durch Kochen des Hydroxylonitratonitrates (s. unten) mit Ammoniak. Salzsäure fällt beim Kochen weisses Chlorochlorid, oxalsaures Ammon und Natriumphosphat fällen gleichfalls, concentrirte Schwefelsäure färbt das trockene Salz blau unter Entwicklung rother Dämpfe.

Hydroxyloplatindiamminsulfat, $(OH)_2Pt(NH_3)_4SO_4$. Wird die Lösung des isomeren Sulfatoplatindiamminhydroxyds, $SO_4Pt\cdot(NH_3)_4(OH)_2$, in einer Retorte eingedampft, so findet bei einer gewissen Concentration eine molekulare Umlagerung in das Hydroxylosulfat statt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich; durch Chlorbaryum wird seine Schwefelsäure vollständig gefällt, Salzsäure führt in das Chlorochlorid über.

Den Uebergang zu den Chloroverbindungen bilden die Chlorohydroxyloverbindungen mit dem Radikale Cl(OH)Pt.

Chlorohydroxyloplatindiamminchlorid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OH}>Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{<(NH_3)_2Cl}{<(NH_3)_2Cl}$, schneeweisser, ziemlich schwer löslicher, aus rhombischen Prismen bestehender Niederschlag, der beim Zusatz von Salmiaklösung im Ueberschuss zu der heissen concentrirten Lösung des RAEWSKY'schen Salzes entsteht (254, 279). Das entsprechende Chlorohydroxylobromid, $Cl(OH)Pt(NH_3)_4Br_2$, wird unter Verwendung von Bromammonium analog erhalten als weisser oder gelblicher Niederschlag [CLEVE (254)].

Chlorohydroxyloplatindiamminkarbonat, $Cl(OH)Pt(NH_3)_4CO_3\cdot H_2O$, bildet farblose, dicke Prismen, die selbst in heissem Wasser nicht löslich sind. Das Salz wird durch Fällen des RAEWSKY'schen Salzes (s. unten das Nitrat) mit Ammonkarbonat oder des GROS'schen Nitrates mit Natriumkarbonat erhalten.

Chlorohydroxyloplatindiamminnitrat, RAEWSKY's salpetersaures Salz, $Cl(OH)Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. RAEWSKY (251) erhielt dieses Salz durch Kochen des MAGNUS'schen grünen Salzes mit überschüssiger Salpetersäure; es bildet sich ferner beim Kochen von Chloroplatindiamminchlorid mit reichlich 3 Mol. Silbernitrat [GERHARDT (250)] oder von GROS'schem Nitrat mit 1 Mol. Silbernitrat (CLEVE). Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Salz bildet dünne weisse Blätter oder auch harte rhombische Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. Die Lösung des Salzes giebt mit einer Reihe von Säuren und Salzen Fällungen und Umsetzungen, so dass dieses als Ausgangspunkt für die Darstellung einer Anzahl von verwandten Verbindungen dient. So fällt Kaliumchromat das zitrongelbe, fast unlösliche Chlorohydroxyloplatindiamminchromat, $Cl(OH)Pt(NH_3)_4CrO_4$ (CLEVE), Kaliumdichromat aus der heissen Lösung das entsprechende Dichromat, $Cl(OH)Pt(NH_3)_4Cr_2O_7$, als schweren, orangerothen, krystallinischen Niederschlag (CLEVE).

b) Die Chloroverbindungen enthalten das zweiwerthige Radikal $Cl_2\overset{IV}{Pt}$ verbunden mit zwei Diamminketten NH_3-NH_3-.

Chloroplatindiamminchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2$. Dasselbe kann dargestellt werden durch Einleiten von Chlor in eine siedende, ziemlich concentrirte

Lösung von Platodiamminchlorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, bis die Flüssigkeit sich zu röthen beginnt(251, 278) oder durch Lösen des Chloroplatinamminchlorids, $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$, in Ammoniak (250), oder endlich durch Behandeln des Chloro- oder Chlorohydroxyloplatindiamminnitrates mit Salzsäure oder auch mit Alkalichloriden. Es bildet ein blassgelbes, in kaltem Wasser kaum, in siedendem nur wenig lösliches Krystallmehl. Salpetersäure führt in das Chloronitrat über, wenig Silbernitrat in das Chlorohydroxylonitrat; erst bei längerem Kochen wird sämmtliches Chlor durch Silberlösung gefällt. Schwefelwasserstoff oder metallisches Quecksilber reduciren zu Platodiamminchlorid (THOMSEN, JÖRGENSEN). Leitet man Chlor in die kalte verdünnte Lösung des Platochlorids, so wird die wasserhaltige Verbindung $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot 2H_2O$ gefällt [RAEWSKY (251)].

Ein kupferrothes Doppelsalz des Chloroplatindiamminchlorids mit Platinchlorür $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_2$ wird durch Zusatz von Kaliumplatinchlorür zu der Lösung des Salzes oder auch des entsprechenden (GROS'schen) Nitrates erhalten, namentlich aber auch beim Behandeln von Platodiamminchlorid mit Platinchlorid (247). Diese Verbindung wurde früher von GERHARDT und von REISET als Additionsprodukt der letztgenannten beiden Salze angesehen, während heute eine Umlagerung von zwei Chloratomen des Platinchlorids an das Platodiamminchlorid angenommen wird:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_4 = Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_2.$$

Auch durch Einwirkung von Chlor auf MAGNUS'sches Salz kann zunächst dieses Doppelsalz erhalten werden, während bei längerer Einwirkung des Gases sich Chloroplatindiamminchlorid-Platinchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot PtCl_4$, bildet, das sich aus seiner Lösung in heissem Wasser in goldgelben, glänzenden Metallflittern abscheidet (250). Die gleiche Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumplatinchlorid zu einer Lösung des Chloronitrates ab (254). Silbernitrat fällt zunächst die als Platinchlorid vorhandenen zwei Drittel des Chlorgehaltes, den Rest desselben erst nach längerem Kochen. Das Salz ist isomer, bezw. polymer, mit Platinamminchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$, und Platinsemidiamminchlorid, $Cl_2Pt\begin{matrix}\diagup(NH_3)_2Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$.

Chloroplatindiamminnitrat, $Cl_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, GROS'sches Salz oder Nitrat der GROS'schen Base. Diese Verbindung, von GROS zuerst durch Erwärmen von MAGNUS' grünem Salze mit Salpetersäure erhalten, wird zweckmässiger durch Einleiten von Chlorgas in die heisse concentrirte Lösung von Platodiamminnitrat dargestellt [CLEVE (254)], oder auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Platodiamminchlorid [HADOW (279)]. Es krystallisirt in farblosen oder blassgelblichen, glänzenden Säulen oder Prismen, die sich in heissem Wasser weit reichlicher lösen als in kaltem. Salpetersaures Silber verändert in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet es die Hälfte des Chlors aus, wodurch RAEWSKY's Salz $Cl(OH) \cdot Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ entsteht. Es unterscheidet sich hierin von dem isomeren Nitratoplatindiamminchlorid, $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4Cl_2$ (s. unten), aus welchem sofort alles Chlor durch Silbernitrat gefällt wird. Das GROS'sche Nitrat bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten anderen Salze aus dieser Reihe.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure Lösung des Platodiamminchlorids entsteht ein grüner Niederschlag, vermuthlich Chloroplatindiamminnitritochlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl$.

Das Phosphat wird aus dem RAEWSKY'schen oder GROS'schen Nitrate auf Zusatz von gewöhnlichem (Di-) Natriumphosphat als fast unlöslicher Niederschlag

von weisser oder gelblicher Farbe gefällt. Die Zusammensetzung desselben führt auf die Formel $ClPt(NH_3)_4PO_4 + 2H_2O$ oder $ClPt(NH_3)_4 \underset{\diagdown PO_4 \diagup}{} + 2H_2O$, wonach er als Chlorophosphatoplatindiamminphosphat zu bezeichnen ist.

Durch Zusatz von neutralem Kaliumchromat zu einer Lösung des Nitrates werden das neutrale Chromat $Cl_2Pt(NH_3)_4CrO_4$ und das Bichromat $Cl_2Pt(NH_3)_4Cr_2O_7$ erhalten, citrongelbe, bezw. orangerothe, mikroskopische Nadeln und Tafeln, die schwer löslich, aber aus heisser Lösung krystallisirbar sind (254).

Chloroplatindiamminsulfat, $Cl_2Pt(NH_3)_4SO_4$, entsteht beim Behandeln des Nitrates oder auch Chlorides mit Schwefelsäure oder löslichen Sulfaten (Natriumsulfat). Ist die Schwefelsäure concentrirt, so erhält man das Salz wasserfrei, andererseits mit 2 Mol. Krystallwasser. Es ist farblos, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem löslich (254).

c) Die Bromoverbindungen enthalten das zweiwerthige Radikal $\overset{IV}{Br_2Pt}$ mit zwei Diamminketten verbunden. Aehnlich wie bei den Chloroverbindungen existiren auch hier Uebergänge zu anderen Gruppen, so die Hydroxylobromsalze mit dem Radikale $Br(OH)Pt$ und die Chlorobromosalze, welche sich von der Gruppe $ClBrPt$ ableiten.

Bromohydroxyloplatindiamminchlorid, $Br(OH)Pt(NH_3)_4Cl_2$, fällt aus der Lösung des entspr. Nitrates durch Salmiak als hellgelber, schwerer Niederschlag; das Bromohydroxylobromid, $Br(OH)Pt(NH_3)_4Br_2$, wird analog durch Bromammonium als brandgelbes Pulver erhalten.

Bromohydroxyloplatindiamminnitrat, $Br(OH)Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, ist ein strohgelbes, glänzendes, nur in heissem Wasser reichlicher lösliches Krystallpulver, das beim Behandeln des Bromodiamminnitrates mit 1 Mol. Silbernitrat erhalten wird.

Bromoplatindiamminbromid, $Br_2Pt(NH_3)_4Br_2$, entsteht beim Vermischen der heissen Lösungen des entsprechenden Nitrates und Bromammoniums als orangegelbes, in heissem Wasser nur wenig mit gelber Farbe lösliches Krystallpulver.

Das Chlorid, $Br_2Pt(NH_3)_4Cl_2$, wird auf Zusatz von Chlorammonium zu der Lösung des Bromonitrates oder von Brom zu einer Lösung von Platodiamminchlorid als gelbes bis orangerothes, aus mikroskopischen Doppelpyramiden bestehendes Krystallpulver erhalten (254). Dieses ist im wesentlichen identisch mit dem Salze, welches beim Behandeln von Chloroplatindiamminnitrat mit Bromammonium entsteht und dieser Entstehungsweise nach mit ihm isomer sein sollte:

$$Cl_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 + 2NH_4Br = Cl_2Pt(NH_3)_4Br_2 + 2NH_4NO_3.$$

Die anscheinende Identität beider Salze lässt sich vielleicht auf eine in beiden Fällen statthabende Atomumlagerung zurückführen, infolge deren eine Verbindung $\begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} NH_3 - NH_3 - Br \\ NH_3 - NH_3 - Cl \end{matrix}$ entsteht. Beim Erwärmen mit Silbernitrat tritt neben Chlor auch Brom aus.

Bromoplatindiamminnitrat, $Br_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, wird beim Behandeln von Platodiamminnitrat mit Brom als gelbes Krystallpulver erhalten, das in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem löslich ist und daraus in glänzenden, denen des Jodbleis ähnlichen Schuppen oder vierseitigen, fast tafelförmigen Prismen krystallisirt. Silbernitrat führt in die Bromohydroxyloverbindung über. Ganz entsprechend wird aus Brom und Platodiamminsulfat das Bromosulfat $Br_2Pt(NH_3)_4SO_4$ erhalten, ein sehr schwer lösliches, citrongelbes, schweres Krystallpulver.

Von Phosphaten der Bromoreihe sind zwei bekannt. Wird Platodiamminphosphat mit Brom behandelt, so entsteht (primäres) Bromoplatindiamminphosphat, $Br_2Pt\begin{matrix}<(NH_3)_2\cdot PO_4H_2\\<(NH_3)_2\cdot PO_4H_2\end{matrix} + 2H_2O$, als citrongelbe Nadeln oder Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind, neben (tertiärem) Bromophosphatoplatindiamminphosphat, $BrPt(NH_3)_4 + 2H_2O$ ($\searrow PO_4 \swarrow$), das schmutzig gelb und in Wasser schwer löslich ist. Letzteres Salz fällt auch auf Zusatz von gewöhnlichem (secundärem) Natriumphosphat zu der Lösung des Bromonitrates.

Das Dichromat, $Br_2Pt(NH_3)_4Cr_2O_7$, ist, aus der Lösung des Nitrates durch Kaliumdichromat gefällt, ein hellorangerothes, schwer lösliches Krystallpulver.

Chlorobromoplatindiamminchlorid, $ClBrPt(NH_3)_4Cl_2$, durch Behandeln des Bromohydroxylonitrates mit rauchender Salzsäure erhalten, ist ein gelbes, schweres, nur undeutlich krystallinisches Pulver. Vielleicht existirt die oben bei dem Bromochlorid erwähnte Verbindung $BrClPt(NH_3)_4BrCl$, welche dann als Chlorobromoplatindiamminchlorobromid zu bezeichnen und in diese Reihe einzuordnen wäre.

d) Jodoverbindungen mit dem Radikale J_2Pt und ein Chlorojodosalz sind ebenfalls bekannt.

Jodoplatindiamminjodid, $J_2Pt(NH_3)_4J_2$, bildet sich aus dem Gros'schen Nitrat und Jodkalium oder aus Platodiamminjodid und freiem Jod, am besten aber wird es durch Einwirkung von Kaliumtrijodid auf Platodiamminchlorid dargestellt (280). Es bildet graphitähnliche, schwarze Schuppen oder Blätter, die in kochendem Wasser erheblich löslich sind. Quecksilber reducirt in der Kälte zu Platodiamminjodid, $Pt(NH_3)_4J_2$, beim Kochen bildet es ein in citrongelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $J_2Pt(NH_3)_4J_2\cdot 2HgJ_2$ (280). Das Jodonitrat $J_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ entsteht durch direkte Anlagerung von Jod an Platodiamminnitrat als schwarzbrauner Niederschlag und bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, schwarze, glänzende Blätter. Ebenso entsteht aus Jod und Platodiamminsulfat das Jodosulfat $J_2Pt(NH_3)_4SO_4$ als dunkelbraunes, sehr schwer lösliches Krystallpulver (254), bei ungenügendem Jodzusatz aber eine Doppelverbindung beider Salze: $J_2Pt(NH_3)_4SO_4\cdot Pt(NH_3)_4SO_4$, die in centimeterlangen, eigenthümlich braungelb violetten, rhombischen Tafeln krystallisirt (Jörgensen).

Jodochloroplatindiamminchlorid, $ClJPt(NH_3)_4Cl_2$, bildet sich nach Cleve beim Versetzen von Jododiplatindiamminnitrat, $J_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Salmiak als brauner, krystallinischer Niederschlag.

e) Als Carbonatoreihe lassen sich diejenigen Platindiamminbasen zusammenfassen, welche sich von einem Radikal CO_3Pt ableiten; dieselben sind nur in Doppelverbindungen mit Salzen anderer Reihen, namentlich der Chloro-, Bromo- und Nitratoreihe bekannt. So das Carbonatobromoplatindiammincarbonat, $\frac{CO_3}{Br_2}[Pt(NH_3)_4]_2(CO_3)_2\cdot 4H_2O$, das ihm entsprechende Carbonatochlorocarbonat, $CO_3Cl_2[Pt(NH_3)_4]_2(CO_3)_2$, und die Carbonatonitratoverbindung $CO_3(NO_3)_2[Pt(NH_3)_4]_2(CO_3)_2$.

f) Vollständiger bekannt ist die Nitratoreihe, als deren Radikal $(NO_3)_2Pt$ anzusehen ist; durch Ersatz der einen NO_3-Gruppe in demselben durch andere

Atome oder Atomgruppen entstehen Uebergänge zu anderen Reihen, so die Chloronitrato-, Bromonitrato-, Hydroxylonitratosalze mit den hypothetischen Radikalen $Cl(NO_3)Pt$, $Br(NO_3)Pt$ und $(OH)(NO_3)Pt$.

Nitratoplatindiamminchlorid, $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot 2H_2O$ (254), entsteht beim Behandeln des Hydroxylonitratonitrates mit concentrirter Salzsäure und bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ziemlich grosse, rhomboëdrische Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich sind. Durch Silbernitrat wird schon in der Kälte alles Chlor ausgefällt, ein Unterschied von dem isomeren Chloroplatindiamminnitrat $Cl_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Die Doppelverbindung des Salzes mit Platinchlorid $PtCl_4$ und 2 Mol. Wasser bildet citrongelbe Tafeln. Das Nitratonitrat $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ bildet sich wahrscheinlich beim Kochen des Platodiamminnitrates $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ mit concentrirter Salpetersäure, ist aber nicht näher untersucht. Versetzt man eine Lösung von Nitratochlorid mit einem Ueberschuss von Kaliumchromat, so fällt Nitratoplatindiamminchromat, $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4CrO_4$, als fast unlöslicher, hell citrongelber Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung detonirt (254). Ebenso verhält sich das orangerothe Dichromat $(NO_3)_2Pt(NH_3)_4Cr_2O_7$.

Hydroxylonitratoplatindiamminnitrat, $(OH)(NO_3)Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, wird durch Erwärmen von Platodiamminnitrat oder -sulfat mit concentrirter Salpetersäure und Umkrystallisiren des so erhaltenen himmelblauen Pulvers (Nitritonitrat?) aus heissem Wasser erhalten (250). Auch bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das Jodonitrat bildet sich dieses Salz (254). Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt in farblosen platten Prismen, die beim Erhitzen verpuffen. Auf Zusatz von Natriumphosphat, bezw. Natriumpyrophosphat entstehen die entspr. Phosphorsäuresalze, Ammonoxalat fällt ein unlösliches Oxalat.

Von Chloronitratosalzen sind das Sulfat $Cl(NO_3)Pt(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ und das Nitrat $Cl(NO_3)Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ dargestellt (254). Sie entstehen beim Behandeln von Raewsky's Salz mit concentrirter Schwefelsäure, bezw. concentrirter Salpetersäure; Wasser zersetzt wieder in Raewsky's Salz. Analog erhält man unter Anwendung von Bromohydroxyloplatindiamminnitrat das Sulfat und Nitrat der Bromonitratoreihe, $Br(NO_3)Pt(NH_3)_4 =$.

g) Nitritoreihe mit dem Radikal $(NO_2)_2Pt$.

Nitritoplatindiamminnitrat, $(NO_2)_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, bildet sich beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in wässriges Platodiamminsulfat oder stark mit Salpetersäure angesäuertes Platodiamminnitrat, im ersteren Falle als ultramarinblaues Krystallpulver, das aus kleinen Oktaëdern besteht, die beim Erhitzen sehr heftig detoniren und sich mit Wasser unter Bildung von Hydroxylonitratonitrat (s. dieses) zersetzen (254); nach dem zweiten Verfahren bildet es emailleblaue Dodekaëder (279).

Das Nitritojodonitrat, $(NO_2)JPt(NH_3)_4(NO_3)_2$, bildet braune, tafelige Krystalle, aus deren Lösung durch Silbernitrat erst beim Kochen Jodsilber gefällt wird.

h) Die normale Sulfatoreihe lässt sich von einem zweiwerthigen Radikale $(SO_4)Pt$ ableiten; tritt neben dem Schwefelsäurerest noch ein negatives Element oder ein Säurerest ein, so entstehen Salze, deren Zusammensetzung durch das Schema $RPt(NH_3)_4 - R$ ausgedrückt werden kann.
$\searrow SO_4 \nearrow$

Sulfatoplatindiamminsulfat, $(SO_4)Pt(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$. Es wird als

weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten durch Zusammenreiben des Hydroxylonitratonitrates mit concentrirter Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser. Von Salzen des Hydroxylosulfatoplatindiammins sind beschrieben das Chlorid, $\underbrace{OH\cdot Pt(NH_3)_4Cl}_{SO_4}\cdot 2H_2O$, das entsprechend zusammengesetzte Bromid, das Nitrat, das Sulfat, sowie das neutrale und das saure Chromat.

Das Hydroxylosulfatoplatindiamminsulfat, $[OH(SO_4)Pt(NH_3)_4]_2SO_4\cdot 3H_2O$, wird durch längeres Erhitzen von Bromoplatindiamminnitrat mit einer wässrigen Lösung von Silbersulfat als weisse, in Wasser schwer lösliche Salzmasse erhalten. Baryumsalze fällen nur ein Drittel der Schwefelsäure (254). Beim Kochen gleicher Moleküle des Salzes und Baryumhydroxyd entsteht eine alkalische Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Sulfatoplatindiamminhydroxyd, $(SO_4)Pt(NH_3)_4(OH)_2$, enthält; dieselbe ist isomer mit dem Hydroxylosulfat, $(OH)_2Pt(NH_3)_4SO_4$, und geht beim Eindampfen der Lösung in dieses über.

Bromosulfatoplatindiamminsulfat, $Br_2(SO_4)Pt_2(NH_3)_8(SO_4)_2\cdot H_2O$, erhält man durch Kochen von 2 Mol. Bromosulfat mit 1 Mol. Silbernitrat in schwefelgelben Nadeln, die an Baryumsalze nur zwei Dritttheile ihrer Schwefelsäure abgeben.

7. Platinsemidiammine, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\overset{IV}{Pt}<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3 - NH_3 - R}{R}$. Es ist hier das zweiwerthige Radikal Platinyl $R_2\overset{IV}{Pt}$ mit nur einer Diamminkette $NH_3 - NH_3 - R$ verbunden, die zweite Valenz desselben aber durch ein negatives Atom oder einen Säurerest R gesättigt. Die Platinsemidiammine sind mit den Platinamminen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3 - R}{NH_3 - R}$, isomer; sie werden meist durch Oxydation der Platosemidiammine, $Pt<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3 - NH - R}{R}$, dargestellt.

Hydroxyloplatinsemidiamminhydroxyd, $(OH)_2Pt(OH)(NH_3)_2OH$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das Hydroxylosulfat, $\underbrace{(OH)_2Pt(NH_3)_2}_{SO_4}$, wird beim Kochen des Chlorochlorids mit Silbersulfat als gelbe, harzige Masse erhalten (254). Bei Verwendung von Silbernitrat wird in gleicher Weise das Tri-Hydroxylonitrat, $(OH)_3Pt(NH_3)_2NO_3$, gewonnen als ziemlich leicht lösliches, ambragelbes Gummi.

Chloroplatinsemidiamminchlorid, $Cl_3Pt(NH_3)_2Cl$, ist das Oxydations- bezw. Chlorirungsproduct des Platosemidiamminchlorids mit Chlor oder Königswasser (254). Es bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, das sich in 300 Thln. Wasser von 0°, in 65 Thln. von 100° löst, und gegen concentrirte Schwefelsäure und ätzende Alkalien beständig ist; beim Erwärmen wird es ohne Gewichtsänderung grün. Das Bromobromid, $Br_3Pt(NH_3)_2Br$, in analoger Weise aus Brom und Platosemidiamminbromid zu erhalten (254), stellt ein schwerlösliches, orangegelbes Krystallpulver oder dunkelrothe Täfelchen oder Prismen dar. Das normale Jodojodid, $J_3Pt(NH_3)_2J$ (281) ist nicht mit voller Sicherheit bekannt; bei der Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Platosemidiamminjodid bildet sich ein Jodoperjodid, $J_3Pt(NH_3)_2J\cdot J_2$, ein schwarzes, aus hexagonalen Tafeln bestehendes Pulver, das sich mit tief purpurner Farbe ziemlich schwer in Wasser löst (254).

Das Platosemidiamminnitrit bildet mit Chlor und Brom Additionsprodukte, die Chloro- und Bromonitrite, $(NO_2)Cl_2Pt(NH_3)_2NO_2$ und $(NO_2)Br_2Pt$

$(NH_3)_2NO_2$, welche beim Kochen mit Silbersulfat nur ein Halogenatom abgeben unter Bildung von Hydroxylohalogenverbindungen, wie $(NO_2)Cl(OH)Pt(NH_3)_2NO_2$ (254).

8. Platinmonodiammine, $\frac{R}{R}>\overset{IV}{Pt}<\frac{NH_3-NH_3-R}{NH_3R}$. Das zweiwerthige Radikal R_2Pt ist hier mit einer Diamminkette NH_3-NH_3-R und einer Monamminkette NH_3-R verbunden. Die Platinmonodiammine entstehen durch Oxydation der Platomonodiammine, $Pt<\frac{NH_3-NH_3-R}{NH_3\cdot R}$. Neben Salzen der Hydroxyloreihe $(OH)_2Pt$.. sind solche der Chloro-, Bromo- und Jodonitratoreihe bekannt (254).

Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat, $(OH)_2Pt(NH_3)_2NO_3\cdot(NH_3)NO_3\cdot H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, weisse Nädelchen. Es wird aus dem Bromohydroxylonitrat, $(OH)BrPt(NH_3)_2NO_3\cdot(NH_3)NO_3\cdot H_2O$, durch Kochen mit Silbernitrat in strohgelben Schuppen erhalten; dieses wird seinerseits aus dem Bromonitrat dargestellt.

Bromoplatinmonodiamminnitrat, $Br_2Pt(NH_3)_2NO_3\cdot(NH_3)NO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Platomonodiamminnitrat und bildet leichtlösliche, goldgelbe Krystallschüppchen. In entsprechender Weise erhält man aus dem Platosulfat das Bromsulfat, $Br_2Pt(NH_3)_2\cdot SO_4\cdot(NH_3)+H_2O$, in löslichen, schön gelben, mikroskopischen Nadeln.

Chloroplatinmonodiamminchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl\cdot(NH_3)Cl$, wird aus dem entsprechenden Platonitrat durch Kochen mit Königswasser in Form ziemlich löslicher hellgelber Blättchen erhalten.

Das Jodonitratobromid, $J(NO_3)Pt(NH_3)_2Br\cdot(NH_3)Br$, fällt in weissgelben Nadeln beim Zufügen von Brom zu einer heissen Lösung von Jododiplatindiamminnitrat (s. d.).

III. Verbindungen, welche mehrere Atome Platin enthalten.

Ueber die muthmaassliche Constitution derselben s. pag. 292.

Diplatinverbindungen.

9. Diplatodiammine, $\begin{matrix}\overset{II}{Pt}-NH_3-NH_3-R\\ |\,{\scriptstyle II}\\ Pt-NH_3-NH_3-R\end{matrix}$, Blomstrand (255) nimmt diese Formel an, während Cleve, der diese Verbindungen kennen lehrte, dieselbe zunächst $Pt_2(NH_3)_2(NH_2)_2R_2$ schrieb.

Das Diplatodiamminhydroxyd, $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2$, entsteht beim Behandeln von Platinsemidiamminchlorid mit Kali als weisses, an der Luft sich bräunendes Hydrat, das beim Behandeln mit Salzsäure das Chlorid $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ liefert; entsprechend werden durch Salpetersäure das Nitrat $Pt_2(NH_3)_4(NO_3)_2$ und durch Schwefelsäure das Sulfat $Pt_2(NH_3)_4SO_4$ als schwarze unlösliche Salze erhalten.

10. Diplatosindiammine, $\frac{R}{R}>\overset{IV}{Pt_2}<\frac{NH_3-NH_3-R}{NH_3-NN_3-R}$. Das Chlorochlorid dieser Reihe, $Cl_2Pt_2(NH_3)_4Cl_2$, entsteht bei der Oxydation des Diplatodiamminchlorids mit Königswasser.

11. Diplatinammine, $\begin{matrix}R-\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}-NH_3R\\-NH_3R\end{matrix}\\ |\,{\scriptstyle IV}\\ R-Pt\begin{matrix}-NH_3R\\-NH_3R\end{matrix}\end{matrix}$. In diesen ist das vierwerthige

Radikal Diplatinyl, R_2Pt_2, mit vier Monamminketten NH_3R verbunden. Der einzige bekannte Repräsentant dieser Gruppe ist das

Jododiplatinamminjodid, $J_2Pt_2(NH_3)_4J_4$. Beim Behandeln von Jodoplatinamminjodid mit Kalilauge bildet sich zunächst ein gelber Körper, wahrscheinlich das Oxyjodid $J_2Pt_2(NH_3)_4J_2O$, der beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure das Jodid als schwarzes Pulver liefert. Weitere Behandlung dieser Verbindung mit Jodwasserstoffsäure liefert Jodide von Polyplatinbasen der Zusammensetzung $Pt_4J_{10}(NH_3)_8$ und $Pt_8J_{13}(NH_3)_{16}$. Dieselben lassen sich in eine Art homologer Reihe der allgemeinen Formel $Pt_n(NH_3)_{2n}J_{2n+2}$ ordnen, die mit dem Jodoplatinamminjodid, $Pt(NH_3)_2J_4$ beginnt und von Glied zu Glied um $Pt(NH_3)_2J_2$ wächst [Cleve (254)].

12. Diplatindiammine, $\begin{array}{l} R-\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}-NH_3-NH_3-R\\ -NH_3-NH_3-R\end{array}\\ \quad\;| \\ R-\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}-NH_3-NH_3-R\\ -NH_3-NH_3-R\end{array}\end{array}$. In dieser ebenfalls von Cleve (254) entdeckten Gruppe kann man das vierwerthige Radikal Diplatinyl R_2Pt_2 mit vier Diamminketten, NH_3-NH_3-R, verbunden annehmen; durch Substitution von R_2 in R_2Pt_2 entstehen wieder verschiedene Reihen von Salzen, analog wie bei den Platinibasen.

Die Diplatindiammine entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Jodoplatindiamminnitrat, $J_2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Zunächst bildet sich ein basisches Anhydrosalz, $J_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$, das beim Behandeln mit Salpetersäure in das normale Jododiplatindiamminnitrat, $J_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, übergeht. Dieses Salz bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten übrigen Verbindungen dieser Gruppe.

Hydroxyloreihe. Das Nitrat derselben, $(OH)_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, wird durch Behandeln des vorstehenden Salzes mit Silbernitrat, sowie beim Umkrystallisiren des Nitratonitrates aus Wasser erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich; beim Erhitzen verpufft es wie Schiesspulver.

Salzsäure fällt aus der Lösung des Nitrates das Hydroxylochlorid, $(OH)_2Pt_2(NH_3)_8Cl_4\cdot H_2O$, in sehr schwer löslichen, schneeweissen kleinen Nadeln. Analog fällt Schwefelsäure aus der Lösung des Nitrates Hydroxylosulfat, $(OH)_2Pt_2(NH_3)_8(SO_4)_2\cdot 2H_2O$, Dinatriumphosphat das zweibasische Hydroxylophosphat, $(OH)_2Pt_2(NH_3)_8(HPO_4)_2$, beides weisse Niederschläge, und Kaliumdichromat das orangerothe Hydroxylodichromat, $(OH)_2Pt_2(NH_3)_8(Cr_2O_7)_2$.

Bromoreihe. Das Bromodiplatindiamminnitrat, $Br_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4\cdot 2H_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf das Hydroxylonitrat. Es krystallisirt in hellgelben, glänzenden Tafeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösung des Salzes wird durch Silbernitrat in der Kälte nicht gefällt; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich das basische Bromoanhydronitrat, $Br_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$; Schwefelsäure fällt das Bromosulfat, $Br_2Pt_2(NH_3)_8(SO_4)_2\cdot 2H_2O$, als weissgelben Niederschlag.

Jodoreihe. Als Ausgangspunkt für die ganze Reihe dient das Jododiplatindiamminanhydronitrat, das beim Versetzen des Jodoplatindiamminnitrates mit einem starken Ueberschuss von Ammoniak als brauner oder gelber krystallinischer Niederschlag gefällt wird, der aus mikroskopischen Oktaëdern besteht. Erwärmt man diesen mit mässig verdünnter Salpetersäure, so geht er in das normale Jodonitrat, $J_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4\cdot 4H_2O$, über (s. oben). Dieses ist ein hell orange-

rothes Pulver oder ebenso gefärbte Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht mit intensiv gelber Farbe löslich. Mit Jodkalium liefert das Salz schwarzes Jododiplatindiamminjodid, $J_2Pt_2(NH_3)_8J_4$, das beim Kochen mit Ammoniak in chromgelbe Täfelchen des basischen Jodoanhydrojodids, $J_2Pt_2(NH_3)_8J_2O$, übergeht. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Nitrates das fast unlösliche chromgelbe Jodosulfat, $J_2Pt_2(NH_3)_8(SO_4)_2$, Dinatriumphosphat das secundäre Jodophosphat, $J_2Pt_2(NH_3)_8(HPO_4)_2$.

Nitratoreihe. Das Nitratonitrat $(NO_3)_2Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, wird durch Kochen des Hydroxylonitrates mit Salpetersäure gewonnen und geht beim Auflösen in Wasser wieder in dieses über.

Platintriammine [Ammonplatindiammoniumverbindungen (283)]. Aus Lösungen von carbaminsaurem oder kohlensaurem Ammonium bilden sich bei der Elektrolyse mit Wechselströmen unter Anwendung von Platinelektroden (282) Platinbasen, die in ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit mit den oben besprochenen zu haben scheinen. So ist wahrscheinlich das Salz $Pt(NH_3)_6C_2O_6$ als Karbonatoplatintriamminkarbonat, $(CO_3)=Pt{<}^{NH_3-NH_3-NH_3}_{NH_3-NH_3-NH_3}{>}CO_3$, aufzufassen; Salpetersäure führt in das Nitratonitrat $(NO_3)_2Pt(NH_3)_6(NO_3)_2$, farblose, leicht lösliche Nadeln, über. Mit Schwefelsäure entsteht das schwer lösliche Sulfatosulfat, $(SO_4)Pt(NH_3)_6SO_4 \cdot H_2O$; aus der Lösung des Karbonates in Natronlauge fällt durch Salzsäure das Chlorochlorid $Cl_2Pt(NH_3)_6Cl_2$ in Nadeln, die sich in heissem Wasser lösen und mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz bilden.

Knallplatine (284). Die Knallplatine enthalten gleich den Platinbasen Platin und Stickstoff, jedoch stets in dem Verhältniss von 1 Atom zu 1 Atom, und sind ferner von diesen durch die Explosionsfähigkeit bei höheren Temperaturen unterschieden. Sie bilden sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Platinsalmiak (Proust, Döbereiner, Fourcroy und Vauquelin) oder durch Fällen von schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniak und Kochen dieses Niederschlages mit Kalilauge (Davy). Nach E. v. Meyer (284), der diese Körperklasse ausführlicher untersucht hat, bilden sich hierbei je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen vier verschiedene Verbindungen, die sich namentlich durch ihren Chlorgehalt unterscheiden und nach diesem benannt werden als

Tetrachlorknallplatin	$Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$,
Trichloroxyknallplatin . . .	$Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$,
Dichlorknallplatin	$Pt_4N_4Cl_2O_{12}H_{22}$,
Chloroxyknallplatin	$Pt_4N_4Cl(OH)O_{12}H_{22}$.

Zur Darstellung des Tetrachlorknallplatins fügt man zu Platinsalmiak tropfenweise Kalilauge (4·6 Mol. KOH), bis eine schwach alkalische Reaction sich für kurze Zeit erhält, giesst die Flüssigkeit ab und reinigt den hellgelben Niederschlag durch wiederholtes Aufkochen mit Essigsäure und Wasser. Seine einfachste Formel ist $PtNClO_3H_6$, dieselbe muss jedoch nach v. Meyer vervierfacht werden (s. oben). Beim Erhitzen auf 150° verliert das Tetrachlorknallplatin 4 Mol. Wasser, noch höher erhitzt explodirt es mit Heftigkeit. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oxydiert es Oxalsäure unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Wird die Tetrachlorverbindung mit Kalilauge oder mit Ammoniak behandelt, so giebt sie einen Theil ihres Chlors ab und zwar die beiden ersten Atome Chlor leicht, das dritte schwieriger, während das letzte sich auf diese Weise nicht entziehen lässt. Es entstehen so die chlorärmeren Knallplatine;

das Trichloroxyknallplatin, $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$, bildet sich namentlich leicht, wenn 4·5 bis 5 Mol Kalihydrat ziemlich rasch zu Platinsalmiak zugefügt werden; es verliert bei 150° 3 Mol. Wasser. Das Dichlorknallplatin, $Pt_4N_4Cl_2O_{12}H_{22}$, bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung; es ist ein schön gelbes Pulver, das bei 145° 3 Mol. Wasser verliert und wie die Trichlorverbindung durch Erwärmen im Wasserstoffstrome, sowie durch Oxalsäure reducirt wird.

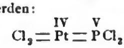
Das Chloroxyknallplatin, $Pt_4N_4Cl(OH)O_{12}H_{22}$, endlich wurde beim Erhitzen von Platinsalmiak mit 4·5—4·7 Mol. Kalihydrat, die auf einmal zugesetzt wurden, als dunkelgelbes Pulver erhalten, das bei 152° 4 Mol. Wasser verliert, durch Oxalsäure nicht, wohl aber durch Wasserstoff unter Abgabe von 2 Atomen Stickstoff, welche als Ammoniak entweichen, reducirt wird.

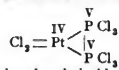
Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.

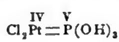
Phosphorplatin, Platinphosphid entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei hoher Temperatur. So erhielt SCHRÖTTER (285) durch Erhitzen von Platinschwamm in Phosphordampf eine Verbindung PtP_2 vom spec. Gew. 8·77. CLARKE und JOSLIN dagegen gelangten durch Zusammenschmelzen von Platin und Phosphor bei Weissgluth zu einem Phosphide Pt_3P_5, das beim Erhitzen in der Muffel in eine hämmerbare, in Königswasser leicht lösliche Verbindung Pt_2P, beim direkten Behandeln mit Königswasser aber in unlösliches PtP übergeht.

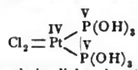
Phosphorchlorür-Platinchlorür-Verbindungen. Platinchlorür, $PtCl_2$, bildet mit Phosphorchlorür eine Reihe von Verbindungen, die von BAUDRIMONT (287) entdeckt wurden, deren genaue Kenntniss man aber den Untersuchungen von SCHÜTZENBERGER (288) verdankt. Es sind solcher Verbindungen drei bekannt, nämlich Monophosphorchlorür-Platinchlorür, $PCl_3 PtCl_2$, Diphosphorchlorür-Platinchlorür, $(PCl_3)_2 \cdot PtCl_2$, Monophosphorchlorür-Diplatinchlorür, $PCl_3 \cdot (PtCl_2)_2$.

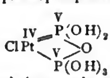
Durch theilweisen Ersatz des Chlors durch Hydroxylgruppen, OH, entstehen Säuren, die sich als Derivate der Phosphorsäure, nicht der phosphorigen verhalten, sodass man in ihnen fünfwerthigen Phosphor annehmen muss, wodurch die nachstehenden Konstitutionsformeln wahrscheinlich gemacht werden:

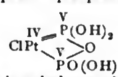

Monophosphorplatinchlorür

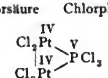

Diphosphorplatinchlorür


Chlorplatinophosphorsäure


Chlorplatinodiphosphorsäure


Chlorplatinopyrophosporsäure


Chlorplatinoanhydropyrophosphorsäure


Phosphordiplatinchlorür.

Monophosphorplatinchlorür, $Cl_2Pt \cdot PCl_3$. 1 Mol. Phosphorpentachlorid wird mit 1 Atom Platinschwamm auf 250° erhitzt, die entstandene rothbraune ölige Flüssigkeit abgegossen und nach dem Erkalten die strahlige Krystallmasse auf 200° erhitzt und sodann in heissem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt die Verbindung in schönen kastanienbraunen Nadeln, die bei 170° schmelzen und dann bei langsamem Abkühlen und Abgiessen des noch flüssigen Theiles von dem Erstarrten oft mehrere Centimeter Länge erreichen. Sie lösen sich in heissem Benzol und Toluol, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid. Mit Wasser zer-

setzen sie sich unter Bildung von Salzsäure und Chlorplatinophosphorsäure (s. unten), Alkohol bildet entsprechende Aether. Mit Ammoniak und ebenso mit Anilin und Toluidin entstehen Additions- und Substitutionsprodukte, z. B. $Cl_2Pt = P(NHC_6H_5)_3 \cdot NH_2C_6H_5 \cdot HCl$, die mit Wasser Hydroxychloride, wie $Cl(OH)Pt = P(NHC_6H_5)_3$ bilden. Trockenes Chlor verwandelt in ein orangegelbes Pulver der Formel $PPtCl_7$, vielleicht Monophosphorplatinchlorid, $\overset{IV}{Cl_3Pt} - \overset{V}{P}Cl_4$.

Chlorplatinophosphorsäure, $Cl_2Pt \cdot P(OH)_3$, bildet sich beim Auflösen des Monophosphorplatinchlorürs in Wasser und krystallisirt beim Eindunsten der Lösung in orangegelben, zerfliesslichen Krystallen. Von Salzen dieser dreibasischen Säure sind das neutrale Silber- und das neutrale und ein basisches Bleisalz bekannt; das neutrale Bleisalz, $(Cl_2PtPO_3)_2Pb_3 \cdot 8H_2O$, fällt aus der Lösung der Säure auf Zusatz von Bleiacetat als hellgelber Niederschlag. Alkalisalze sind nicht bekannt, da kaustische oder kohlensaure Alkalien zersetzend auf die Säure einwirken.

Aether der Chlorplatinophosphorsäure (288) entstehen bei der Einwirkung der betr. wasserfreien Alkohole auf das Chlorid und entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $Cl_2PtP(OR)_3$. Der Methyläther bildet orangegelbe Nadeln, der Aethyläther gelbe Prismen vom Schmp. 83°. Sie vermögen Aethylen, Kohlenoxyd, Phosphorchlorür, sowie Chlor oder Brom zu addiren.

Diphosphorplatinchlorür, $Cl_2Pt \cdot (PCl_3)_2$. Diese Verbindung entsteht durch direkte Addition von 1 Mol. Phosphorchlorür zu dem Monophosphorplatinchlorür, entweder beim Erhitzen des letzteren mit einem Ueberschuss von Phosphorchlorür und Abgiessen der Lösung oder beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen in Benzol. Die zeisiggelben, anscheinend monoklinen Prismen schmelzen gegen 160° und verhalten sich gegen Lösungsmittel wie das Monophosphorplatinchlorür. Mit kaltem Wasser bilden sie die unbeständige Chlorplatinodiphosphorsäure (s. u.).

Wird Platinschwamm mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid erhitzt, so entsteht nach BAUDRIMONT (287) eine ockergelbe Masse, welche aus dem Chlorid

$$PtCl_4 \cdot 2PCl_5 = Cl_6 \overset{VIII}{Pt} \begin{cases} \overset{V}{P}Cl_4 \\ \overset{V}{P}Cl_4 \end{cases}$$

besteht und dem Chloradditionsprodukte des Monophosphorchlorürs (s. oben) analog ist; Ammoniak und Anilin geben ähnliche Verbindungen wie bei jenem.

Chlorplatinodiphosphorsäure, $Cl_2Pt[P(OH)_3]_2$, entsteht aus dem entsprechenden Chlorür durch freiwillige Wasseraufnahme aus feuchter Luft bei niederer Temperatur und bildet hellgelbe, zerfliessliche Nadeln (288). Auch der Aethyläther dieser Säure, $Cl_2Pt[P(OC_2H_5)_3]_2$ ist dargestellt. Beim gelinden Erwärmen der wässrigen Lösung des Diphosphorplatinchlorürs, bezw. der vorgenannten Säure, erfolgt unter Austritt von 1 Mol. HCl die Bildung von

Chlorplatinopyrophosphorsäure, $ClPtP(OH)_2O \cdot P(OH)_3$; nach der Gleichung

$$Cl_2Pt \cdot P(OH)_3 \cdot P(OH)_3 = ClPt \cdot P(OH)_2O \cdot P(OH)_3 + HCl.$$

Dieselbe bildet farblose Krystalle, das Silbersalz ist gelblichweiss. Beim Erhitzen der Säure auf 150° erfolgt unter Austritt von 1 Mol. Wasser der Uebergang in

Chlorplatinoanhydropyrophosphorsäure, $ClPt \cdot P(OH)_2 \cdot O \cdot PO(OH)$, ein hellgelbes, in Wasser lösliches, aber nicht zerfliessliches Pulver, dessen Lösung durch Silbernitrat weiss gefällt wird.

Phosphordiplatinchlorür, $(Cl_2Pt)_2 \cdot PCl_3$. Beim Zusammenschmelzen von Platinchlorür mit Monophosphorplatinchlorür bildet sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung diese Verbindung (289). Dieselbe löst sich in Alkohol mit tiefrother Farbe unter Bildung des Aethyläthers $(Cl_2Pt)_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$, dessen Säure, die Dichlorplatinophosphorsäure, $(Cl_2Pt)_2 \cdot P(OH)_3$, in freiem Zustande nicht bekannt ist.

Arsenplatin, Platinarseniet, $PtAs_2$, entsteht beim Erhitzen von Platinschwamm mit Arsen unter Feuererscheinung als leichtflüssige Masse (GEHLEN). Durch Einleiten vou Arsenwasserstoff in eine Lösung von Platinchlorid wird ein Niederschlag von der Zusammensetzung PtAsOH als schwarzes Pulver erhalten, das beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in die Verbindung Pt_3As_2 übergeht. Doppelverbindungen zwischen Platin und Arsenoxyden von saurem Charakter, bezw. Salze solcher sind von GIBBS (290) beschrieben.

Antimonplatin, Platinantimoniet, $PtSb_2$, ist auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in dem durch die Formel angegebenen Verhältniss als hellstahlgraue, spröde Masse vom spec. Gew. 9·6 erhalten worden, auf nassem Wege durch Einleiten von Antimonwasserstoff in Wasserstoffplatinchlorid und Ausziehen des Niederschlages mit einem Gemenge von Schwefelkalium und Cyankalium, zur Entfernung des mit niedergefallenen Platinchlorürs und Antimonmetalles, als schwarzes Pulver [CHRISTOFLE (291)].

Wismutplatin, durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Platinschwamm mit 2 Thln. Wismut erhalten, ist eine spröde und leichtflüssige, graue Masse (GEHLEN).

Verbindungen mit Kohlenstoff, Silicium und Bor.

Kohlenstoffplatin, Platincarburet, PtC_2, erhielt ZEISE (292) beim Erhitzen einer durch Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton entstandenen Verbindung, des Acetchlorplatins, als schwarze gesinterte Masse. Die Rauhheit, welche blanke Platinflächen nach dem Bespülen mit russenden Flammen zeigen, scheint mehr von Aenderungen der molekularen Struktur, als von der Bildung einer Kohlenstoffverbindung herzurühren.

Von hohem Interesse sind die von SCHÜTZENBERGER (293) entdeckten Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd, deren drei bekannt sind, nämlich $CO \cdot PtCl_2$, $2CO \cdot PtCl_2$ und $3CO \cdot 2PtCl_2$. Sämmtliche werden durch Wasser unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt.

Beim Ueberleiten von trockenem Kohlenoxyd über Platinchlorür, das durch Erhitzen von Platinschwamm im Chlorstrome auf 240—250° dargestellt wurde, bildet sich ein Gemisch der beiden letztgenannten Verbindungen, theils als krystallinische, theils als geschmolzene oder flockig zertheilte Masse. Ebenso, wenn ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd direkt über den erhitzten Platinschwamm geleitet wird.

Monocarbonylplatinchlorür, $CO \cdot PtCl_2$, sublimirt beim Erhitzen des Rohproduktes im Kohlensäurestrom bei 240° in goldgelben langen Nadeln, die bei 194° schmelzen. Mit Wasser und Alkohol zersetzen sie sich sofort, aus heissem Tetrachlorkohlenstoff lassen sie sich umkrystallisiren.

Dicarbonylplatinchlorür, $2CO \cdot PtCl_2$, entsteht, wenn das ursprüngliche Produkt oder auch die vorgenannte Verbindung in einem Strome von Kohlenoxyd auf 150° erhitzt werden. Es bildet lange, weisse Nadeln, die bei 142° schmelzen und bei 210° unter Abgabe von Kohlenoxyd in die Monocarbonylverbindung übergehen, ebenso beim Erhitzen im Chlorstrome auf 150°, wobei Phosgengas, $COCl_2$, entweicht.

Sesquicarbonylplatinchlorür, $3CO \cdot 2PtCl_2$. Durch Umkrystallisiren des Rohproduktes aus heissem Tetrachlorkohlenstoff wird vorzugsweise diese Verbindung erhalten, ebenso beim Erhitzen der beiden anderen im Kohlenoxydstrome auf 250°. Sie bildet feine orangegelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen und bei 250° wieder in die Monoverbindung übergehen.

Siliciumplatin erhielt GUYARD (294) durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Platinschwamm und gepulvertem krystallinischem Silicium als weisse, metallische, spröde und krystallinische Masse von der Zusammensetzung Pt_4Si_3. Ein Siliciumplatin von 10$\%$ Siliciumgehalt ($PtSi_{12}$) ist nach WINKLER (295) grauweiss, sehr spröde und hart und bei beginnender Weissgluth schmelzbar. Man erhält diese Legirung am leichtesten durch Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit Platinmohr (299). Werden Platingefässe im direkten Kohlenfeuer erhitzt, so nehmen sie, wie schon BERZELIUS erkannte, aus der Kieselsäure der Kohlenasche Silicium auf unter Bildung von Siliciumplatin, ebenso

wenn Kieselfluorkalium im Platintiegel durch Kalium reducirt wird. Die ungünstige Veränderung seiner Eigenschaften, die das Platin hierbei erleidet, schrieb man früher der Bildung von Kohlenstoffplatin zu.

Borplatin bildet sich beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente (296) oder auch von Platin, Borax und Kohle (297). Bei Ueberschuss von Bor entsteht eine Verbindung der Formel Pt_2B_2 und vom spec. Gew. 17·3, die relativ leicht schmelzbar, blätterig-krystallinisch und spröde ist (298).

Legirungen des Platins.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen, doch finden nur wenige der so entstehenden Legirungen eine praktische Verwendung. Mit der Mehrzahl derselben wird man häufiger in unliebsamer Weise bekannt, wenn dieselben sich bei unvorsichtiger Verwendung von Platingefässen bilden und meist die Zerstörung der letzteren herbeiführen. So legiren sich namentlich die leicht schmelzbaren Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, sowie die Metalloïde Arsen, Antimon und Wismut mit Leichtigkeit und oft unter Feuererscheinung mit Platin zu relativ leicht schmelzbaren Legirungen, weshalb die Verwendung von Platingeräthen zu Operationen, bei welchen diese Elemente in freiem Zustande abgeschieden werden können, unzulässig erscheint, wie schon oben (pag. 270) angeführt wurde.

Manche dieser Legirungen scheinen sich nach festen Verhältnissen zu bilden und werden meist in der Weise erhalten, dass man das Platin in einem Ueberschuss des anderen Metalles auflöst und diesen durch geeignete Mittel, meist durch Behandlung mit verdünnten Säuren oder auch durch einfaches Erhitzen entfernt. Es wurden so erhalten die Zinklegirung Pt_2Zn_3 (300), eine Kadmiumlegirung $PtCd_2$, die Zinnlegirungen Pt_2Sn_3 (300), $PtSn_4$ (301) und Pt_4Sn_3, sowie die sehr spröde, leicht schmelzbare Bleilegirung PtPb (302, 303).

Aber auch mit schwerer schmelzbaren und mit edeln Metallen vereinigt sich das Platin, so mit Gold, Silber, Kupfer und Nickel (305, 306).

Die Silberlegirungen sind weniger dehnbar und nicht so schön weiss, wie reines Silber, diejenigen des Goldes gelblich weiss bis grauweiss (304). Beim Erstarren sammelt sich das Platin mehr im Innern des Regulus an, so dass dieses platinreicher wird als die Aussenseite. So zeigte ein Barren im Innern statt 10§ Platin 14·6§ (307). Das Kupfer wird durch einen geringen Zusatz von Platin rosenroth und eine Legirung von 16 Thln. Kupfer, 1 Thl. Platin und 1 Thl. Zinn ähnelt nach Cooper dem 16 karätigen Golde in der Färbung.

Platinamalgam. Das blanke metallische Platin wird von Quecksilber nicht angegriffen; nach Behandlung mit Säuren (308) und starkem Ausglühen (309) oder in Berührung mit Zink (310) und Säure soll es dagegen amalgamirt werden, ebenso wenn Platinschwamm in der Wärme mit Quecksilber zusammengerieben wird.

Am leichtesten wird das Amalgam erhalten durch Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Platinchlorid, und stellt mit 13·46§ Platin eine dickflüssige bleigraue Masse dar, bei 25·8§ ist es fest, dunkelgrau; auch ein Amalgam von etwa 30§ Platingehalt ist erhalten worden (311). Mit den selteneren Platinmetallen und mit Eisen legirt findet sich das Platin im Platinerze (vergl. pag. 258). Durch entsprechende Verarbeitung des letzteren gewinnt man in neuerer Zeit Legirungen (300, 305, 312—317), welche neben Platin noch 2·5—8§ Iridium und 1—3§ Rhodium enthalten und gegenüber dem reinen Platin den Vorzug grösserer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzen. Legirungen mit 25—30§

Iridium widerstehen, nach mehrmaliger Behandlung der Oberfläche mit Königswasser und nachherigem Dichthämmern, der Einwirkung dieser Säure vollkommen.

Analytisches Verhalten.

Alle Platinverbindungen hinterlassen beim Glühen auf Kohle oder am Kohlenstäbchen, mit Soda am Platindraht oder im Wasserstoffstrom im ROSE'schen Tiegel nach dem Ausziehen der geglühten Masse einen grauen Metallschwamm, der nur in Königswasser löslich ist zu einer rothgelben Lösung, aus welcher bei genügender Concentration Chlorkalium oder Chlorammonium hellgelbe Niederschläge der betr. Doppelsalze fällen.

Für die übrigen Reactionen kommt fast nur das Verhalten der Platini- oder Platinoxydverbindungen in Betracht, da die im Ganzen wenig beständigen Platino- oder Platinoxydulverbindungen bei der Operation der Auflösung zum Zweck der Analyse in erstere übergehen.

Die Lösungen der Platinisalze zeigen folgendes Verhalten:

Natronlauge fällt einen rothbraunen Niederschlag von Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4$, der in verdünnten Säuren, sowie im Ueberschusse von Natronlauge leicht löslich ist.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren oder neutralen Platinlösungen, namentlich beim Erhitzen, schwarzbraunes Platinsulfid, PtS_2, das in Königswasser unter Bildung von Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6, leicht löslich ist. Salzsäure löst den Niederschlag auch in der Hitze nicht, heisse Salpetersäure löst den kalt gefällten Niederschlag leicht, den heiss gefällten kaum. Gelbes Schwefelammonium löst, wenn in grossem Ueberschuss angewandt, den Niederschlag unter Bildung eines Sulfosalzes, das beim Ansäuern wieder Platinsulfid abscheidet.

Schwefelammonium fällt zunächst Schwefelplatin, ein Ueberschuss löst, namentlich beim Erwärmen, wieder auf, wenn auch schwierig. In Folge dieses Verhaltens ist das Platin in die analytische Gruppe der »sauren Sulfide« oder »Sulfanhydride« einzureihen und wird im analytischen Gang event. zugleich mit Zinn, Arsen, Antimon und Gold abgeschieden. [Ueber die Trennung von diesen s. (318, 320)].

Chlorkalium und Chlorammonium bewirken in nicht zu verdünnten Lösungen von Platinchlorid hellgelbe, krystallinische, aus kleinen, wohlausgebildeten Oktaëdern bestehende Niederschläge von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, und Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$, die beim Glühen im Wasserstoffstrome schwammförmiges Platinmetall, im ersteren Falle gemengt mit Chlorkalium, hinterlassen.

Jodkalium im Ueberschuss bewirkt in Lösungen von Platinchlorid eine sehr charakteristische, tief dunkelrothe, oder, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, nur rosarothe Färbung.

Zinnchlorür färbt stark salzsaure Platinlösungen in Folge einer Reduction des Platinchlorids zu Platinchlorür intensiv dunkelroth bis braunroth.

Eisenvitriol fällt Platinchloridlösung nicht oder doch nur nach sehr lang andauerndem Sieden (Unterschied von Gold); bei Anwesenheit von Natronlauge aber und nachherigem Zusatz von Salzsäure hinterbleibt ausgeschiedener Platinmohr.

Die Gewichtsbestimmung des Platins geschieht immer durch Wägung desselben als Metall.

Wenn irgend thunlich, wird die betr. Verbindung durch Glühen zersetzt, wobei metallisches Platin zurückbleibt und zwar sofort rein, wenn keine andere nichtflüchtige Substanz zugegen war. Im entgegengesetzten Falle sind die dem Metall beigemengten Stoffe durch entsprechende Behandlung zu entfernen, so z. B. das bei der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids hinterbleibende Chlorkalium durch Ausziehen mit Wasser. Anorganische Platinsalze werden zweckmässig durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt, da in diesem Falle die Zersetzung rascher und glatter verläuft.

Zum Zweck der Trennung von anderen Körpern wird das Platin auch wohl zunächst gefällt als Ammoniumplatinchlorid oder Platinsulfid und diese Verbindungen dann zu Metall reducirt.

Behufs Fällung als Ammoniumplatinchlorid wird die das Platin enthaltende Lösung, nachdem sie nöthigenfalls durch Abdampfen concentrirt wurde, mit Ammoniak nahezu neutralisirt, dann Salmiak im Ueberschuss zugefügt und nach Zusatz einer ziemlich grossen Menge von absolutem Alkohol in einem bedeckten Glase 24 Stunden stehen gelassen. Man sammelt nach dieser Zeit auf einem Filterchen und wäscht mit Weingeist von etwa 80$\%$ völlig aus. Der getrocknete Niederschlag wird mit der Filterasche in einem Tiegel vorsichtig zum Glühen erhitzt und schliesslich stark geglüht, am zweckmässigsten in einem Strome von Wasserstoff; das zurückbleibende Platinmetall wird gewogen. Ganz entsprechend geschieht die Fällung als Kaliumplatinchlorid, doch ist zur Ueberführung dieses Salzes in metallisches Platin das Glühen im Wasserstoff immer anzurathen und das zurückbleibende Metall muss durch Behandeln mit heissem Wasser von dem Chlorkalium befreit werden. In Folge der grösseren Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids gegenüber dem Platinsalmiak fallen die Bestimmungen mittelst Chlorkalium genauer aus als diejenigen durch Fällung mit Salmiak.

Als Schwefelplatin wird das Platin am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Platinlösung unter allmählichem Erhitzen zum Kochen gefällt (318, 320), der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen, das möglichst rasch geschehen muss, durch Glühen in metallisches Platin übergeführt.

Auch kann Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel, wie Eisenvitriol und Natronlauge, metallisches Zink oder Magnesium, ameisensaure Alkalien, metallisch abgeschieden werden, ebenso auf elektrolytischem Wege (319). In letzterem Falle wird entweder aus schwach salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung gefällt oder es wird Ammonium- oder Kaliumoxalat zugesetzt.

Karl Seubert.

Polyacetylenverbindungen.*) In diesem Artikel werden das Diacetylen $CH \equiv C - C \equiv CH$, und die von diesem und den Polyacetylenen ableitbaren Körper beschrieben. Diese merkwürdigen Verbindungen sind von v. Baeyer entdeckt.

Diacetylendicarbonsäure, $COOH \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot COOH$, wird durch Oxydation der Kupferverbindung des Propargylsäureesters (1) oder besser des Natriumsalzes der Propargylsäure, $CH \equiv CCOOH$ (Bd. II, pag. 266) (2) dargestellt.

Man löst 2 Grm. Propargylsäure (3) und 10 Grm. Natriumhydroxyd in 100 Grm. Wasser, erwärmt auf 55° und versetzt mit frisch gefälltem Kupferoxydulhydrat. Man verwendet von

*) 1) Baeyer, Ber. 18, pag. 674. 2) Baeyer, Ber. 18, pag. 2269. 3) Darstellung der Propargylsäure s. Bd. II, pag. 266 und Baeyer a. a. O.

letzterem $\frac{1}{10}$ mehr als die berechnete Menge. Das Kupferoxydulhydrat wird in der Weise hergestellt, dass man eine Lösung vom Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure in überschüssige verdünnte Natronlauge giesst und den Niederschlag durch Dekantiren reinigt. Der Gehalt an Kupferoxydulhydrat wird durch Titriren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung festgestellt. Man braucht für je 5 Mol. Propargylsäure (350) eine Menge von Kupferoxydulhydrat, die zu ihrer Oxydation 1 Mol. Kaliumpermanganat (158) verlangt. Den nach Zusatz des Kupferoxydulhydrats und kräftigem Umschütteln entstandenen gelben Brei versetzt man nach dem Erkalten schnell und unter Kühlung mit soviel einer concentrirten wässrigen Ferricyankaliumlösung, dass eine herausgenommene Probe eine alkalische Lösung von Phenolisatin violett färbt. Man giesst sofort in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen Ferrocyankupfer ab. Der durch 20maliges Ausschütteln mit Aether erhaltene Auszug wird nach 2—3stündigem Stehen über Chlorcalcium mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak versetzt, das sich ausscheidende Ammoniaksalz mit etwas Aether abgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet.

Die Säure lässt sich nicht durch Verdunstenlassen der ätherischen Lösung erhalten, da sie sich in concentrirter ätherischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Säure sind alle Operationen von der Abscheidung des Ammoniaksalzes an unter Ausschluss des direkten Tageslichts vorzunehmen. Das Ammoniaksalz wird nach dem Trocknen in einen Scheidetrichter gebracht, mit der nöthigen Menge 20proc. Schwefelsäure zerlegt, mit Ligroïn (bei etwa 60° siedend) überschichtet und sodann unter kräftigem Schütteln so viel Aether hinzugefügt, dass die ausgeschiedene Säure in Lösung geht. Die letztere wird nach kurzem Stehen mit Chlorcalcium in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung eingeengt. Man lässt hierauf kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sich nichts mehr ausscheidet, wischt mit Ligroïn ab, lässt dieses möglichst rasch verdunsten und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin bei vollständigem Abschluss des Lichtes. Die Ausbeute beträgt 60 % der angewandten Propargylsäure.

Die Diacetylendicarbonsäure krystallisirt aus dem Gemisch von Aether und Ligroïn mit 2 Mol. Wasser in rautenförmigen Tafeln, während sie aus dem Ammoniaksalz durch Schwefelsäure in Form von Nadeln abgeschieden wird. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, ziemlich in Wasser, sehr schwer in Ligroïn und Benzol. Färbt sich am Licht sofort dunkel rosaroth und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine purpurrothe Masse. Beim Erhitzen färbt sie sich bei 100° braun und explodirt gegen 177° heftig unter Abscheidung voluminöser Kohle.

Die wässrige Lösung giebt beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braunrothen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse Trübung, welche beim Erwärmen zunimmt und sich erst gelb und dann immer dunkler braun färbt. Salpetersaures Quecksilberoxydul liefert selbst in sehr verdünnter Lösung einen weissen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen bräunt. Bleiessig erzeugt einen weissen, aus schiefen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich am Licht schwärzt.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert die Säure Hydromukonsäure und Adipinsäure. Dabei tritt in ziemlich bedeutender Menge Propionsäure auf. Dagegen werden bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure nur Spuren dieser Säure gebildet, und es entsteht fast ausschliesslich Adipinsäure.

Diacetylendicarbonsäureäthylester entsteht, wenn in die auf 0° abgekühlte Lösung der Säure Salzsäuregas geleitet wird. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als nicht unzersetzt flüchtiges Oel ab, das beim Verseifen die Säure zurückliefert. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird der Ester unter Bildung von Propargylsäureester,

$CH \equiv COOC_2H_5$, gespalten, dieser aber sofort weiter zu Propargyläthyläther, $CH \equiv CCH_2OC_2H_5$, reducirt.

Diacetylen, $CH \equiv C - C \equiv CH$ (2), bildet sich beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure. Zur Darstellung erwärmt man das Ammoniaksalz dieser Säure mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, wobei sich die Kupferverbindung des Diacetylens abscheidet. Die Zersetzung tritt bereits bei 30° ein. Erwärmt man diese Verbindung mit einer concentrirten Cyankaliumlösung, so entweicht das Diacetylen als Gas von charakteristischem, an Dipropargyl erinnernden Geruch. Es liefert, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eingeleitet, eine violettroth gefärbte Kupferverbindung und mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag, der selbst in feuchtem Zustande sehr leicht, schon beim Zerreiben zwischen den Fingern, explodirt.

Dijoddiacetylen, $JC \equiv C - C \equiv CJ$. Versetzt man Diacetylensilber unter Wasser mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so wird das Jod rasch aufgenommen. Der gebildete gelbliche Niederschlag wird abgesaugt, durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol sehr häufig mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Verbindung in Krystallen vom Geruch des Jodoforms. Schmp. 101°. Explodirt bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines rothen, blitzartigen Lichtes. Unter dem Einfluss des Lichtes verwandelt sich der Körper in ein braunes Polymerisationsprodukt, das in keinem Mittel löslich ist und beim Erhitzen unter heftigem Knall unter Jodabscheidung und Hinterlassung voluminöser Kohle explodirt.

Beim Behandeln von Dijoddiacetylen mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung wird dasselbe in die Kupferbindung des Kohlenwasserstoffs übergeführt.

Diacetylenmonocarbonsäure, $CH \equiv C - C \equiv CCOOH$. Erwärmt man die Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure, so giebt sie nach dem Ansäuern an Aether die Diacetylenmonocarbonsäure als einen krystallisirenden, äusserst lichtempfindlichen Körper ab. Die Säure giebt mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen rothgelben, rasch dunkelroth werdenden Niederschlag.

Diphenyldiacetylen und Derivate s. unter Zimmtsäure.

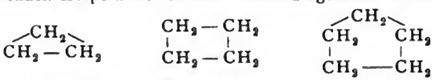
Tetraacetylendicarbonsäure, $(COOH)\cdot C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv CCOOH$. Zur Darstellung dieser Säure wird die wässrige Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört und neutrale Reaction eintritt. Das Natriumsalz der Diacetylenmonocarbonsäure wird durch Behandeln mit Kupferoxydulhydrat bei 80—90° in die Kupferverbindung übergeführt und diese mit Ferricyankalium oxydirt (s. oben die Darstellung der Diacetylendicarbonsäure aus Propargylsäure).

Krystallisirt beim Verdunsten kleiner Mengen der ätherischen Lösung in schönen Nadeln, welche ausserordentlich explosiv sind und in wenigen Minuten schwarz werden. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man die Säure als schwarze, beim Erhitzen explodirende Masse. Wird der ätherischen Lösung die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen und diese angesäuert, so fällt die Tetraacetylendicarbonsäure in prachtvollen, farblosen Nadeln, die jedoch beim Abfiltriren selbst bei Lichtabschluss schwarz werden.

Wird die Säure zuerst mit Zink und Schwefelsäure und dann mit Natrium-

amalgam reducirt, so erhält man eine bei 200° schmelzende Säure, welche bei sehr energischer Reduction mit Natriumamalgam in eine bei 130° schmelzende [Sebacinsäure (?)] Säure übergeht. RÜGHEIMER.

Polymethylenverbindungen. Bis in die neuere Zeit hinein standen sich die beiden grossen Körperklassen der organischen Chemie, die Methanderivate und die Abkömmlinge des Benzols in ihren Darstellungsweisen und in ihren Eigenschaften einander schroff gegenüber. Während die Kohlenstoffatome bei den Körpern der Fettreihe offene Ketten bilden mit endständigen und mittelständigen Gliedern von verschiedener Function, nimmt man für das Benzol und seine zahlreichen Derivate eine geschlossene, ringförmige Kette von 6 Gliedern an, bei der alle 6 Kohlenstoffatome gleichwerthig sind. Als ein verbindendes Glied zwischen den Methan- und den Benzolderivaten, gewissermassen als Vorstufe zu den Benzolkörpern, lassen sich nun die erst in neuerer Zeit entdeckten Polymethylenverbindungen betrachten, welche geschlossene Ketten von 3, 4 und 5 gleichwerthigen Gliedern enthalten und meist verhältnissmässig leicht aus entsprechenden Körpern mit offenen Ketten dargestellt werden können.



Trimethylen — Tetramethylen — Pentamethylen.

Die Polymethylenverbindungen sind isomer mit den Olfinen C_nH_{2n}; da sie aber geschlossene Ringe darstellen, so vermögen sie nicht wie jene Additionsreactionen einzugehen. Nur das Trimethylen ist im stande bei energischer Einwirkung Brom oder Bromwasserstoff aufzunehmen, wobei aber der Ring gespalten wird unter Bildung einer offenen Kette.

Die von den Grenzkohlenwasserstoffen der Fettreihe durch Substitution je eines Wasserstoffatoms der endständigen Glieder abgeleiteten Bisubstitutionsprodukte werden meist auch als Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylenderivate bezeichnet und sollen im folgenden den eigentlichen, ringförmig gebundenen Polymethylenverbindungen vorangestellt werden.

Trimethylenverbindungen. *)

Trimethylenchlorid, α-γ-Dichlorpropan, $CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl$, entsteht bei 15stündigem Erhitzen von Trimethylenbromid mit Quecksilberchlorid

*) 1) A. FREUND, Monatsh. 3, pag. 625. 2) REBOUL, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 458. 3) REBOUL, Compt. rend. 78, pag. 1775. 4) A. FREUND, Monatsh. 2, pag. 636. 5) F. GEROMONT, Ann. 158, pag. 369. 6) E. ERLENMEYER, Ann. 197, pag. 169. 7) REBOUL, Compt. rend. 74, pag. 613. 8) LERMONTOFF, Ann. 182, pag. 358. 9) C. F. ROTH, Ber. 1881, pag. 1351. 10) A. ZANDER, Ann. 214, pag. 176. 11) G. NIEDERIST, Monatsh. 3, pag. 838. 12) W. H. PERKIN (jr.), Ber. 1885, pag. 221. 13) L. HENRY, Compt. rend. 101, pag. 1158; Ber. 1886, pag. 12 R. 14) G. GUSTAVSON, Journ. pr. Chem. 36, pag. 300. 15) G. GUSTAVSON, Journ. pr. Chem. 36, pag. 303. 16) H. TORNÖE, Ber. 1888, pag. 1282. 17) A. MONARI, Ber. 1885, pag. 1345. 18) N. MOLTSCHANOWSKY, Ber. 1889, pag. 250R; Journ. russ. phys. chem. Ges. 1889 (9) pag. 31. 19) W. MANSFELD, Ber. 1886, pag. 698. 20) F. BEILSTEIN u. E. WIEGAND, Ber. 1882, pag. 1496. 21) REBOUL, Ann. chim. phys. (5) 14. pag. 491. 22) J. FRÜHLING, Monatsh. 3, pag. 696. 23) E. LELLMANN u. E. WÜRTHNER, Ann. 228, pag. 226, Ber. 1885, pag. 325 R. 24) E. FISCHER u. H. KOCH, Ber. 1884, pag. 1799. 25) E. FISCHER u. H. KOCH, Ann. 232, pag. 222; Ber. 1886, pag. 302 R. 26) H. STRACHE, Ber. 1888, pag. 2364. 27) A. W. HOFMANN, Ber. 1888, pag. 2336. 28) L. BALBIANO, Gazz. chim. it. 18, pag. 354; 19, pag. 688; Ber. 1889, pag. 238 R; 1890, pag. 154 R. 29) A GOLDENRING, Ber. 1890, pag. 1168. 30) L. BALBIANO, Atti d. R. Acc. d.

auf 160° (2) und durch mehrstündiges Erwärmen von Trimethylenglykol mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure auf 100° (neben Propylenchlorhydrin, $CH_2Cl - CH_2 - CH_2OH$) (4, 2). — Farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch; Siedep. 119·5° bei 740 Millim. Druck. Spec. Gew. 1·201 bei 15° (2); 1·1896 bei 17·6°/4° (4). Alkoholisches Kali liefert zunächst Allylchlorid, dann Aethylallyläther.

Trimethylenbromid, $CH_2Br - CH_2 - CH_2Br$. Entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allylbromid, meist neben Propylenbromid (α-β-Dibrompropan) (5—8, 2); ferner beim Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (4). —

Zur Darstellung eines von Propylenbromid ganz freien Produktes sättigt man Allylbromid bei —16 bis —19° mit Bromwasserstoff und lässt in verschlossenen Gefässen bei 35—40° stehen. Sobald das Gas absorbirt ist, wird das Sättigen mit HBr bei —16 bis —19° wiederholt und dann wiederum auf 35—40° erwärmt. Das geschieht so oft bis kein Gas mehr absorbirt wird. Ausbeute nahezu 100 § der Theorie (6). Völlig trockenes Bromwasserstoffgas reagirt nicht auf Allylbromid (9).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedep. 165° bei 731 Millim. Spec. Gew. bei 0° = 2·0060; bei 16·7° = 1·9736. Ausdehnungscoëfficient s. (10). Durch alkoholisches Kali entsteht Allylbromid, bei weiterer Einwirkung Aethylallyläther. Bei Berührung mit Bromaluminium lagert es sich in Propylenbromid um (15). Essigsaures, buttersaures, benzoësaures Kali liefern in alkoholischer Lösung leicht die entsprechenden Ester des Trimethylenglykols. Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser bildet sich Trimethylenglycol (20). Natrium reagirt in der Siedehitze unter Entwicklung von Trimethylen, ebenso wirkt Zinkstaub in alkoholischer Lösung (14). Mit alkoholischem Ammoniak wurden mehrere amorphe Basen erhalten (11); bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Ammoniak entsteht Trimethylendiamin in guter Ausbeute (23, 24).

Trimethylenchlorobromid, $CH_2Cl - CH_2 - CH_2Br$. Entsteht durch 7—8 stündiges Erwärmen von Allylchlorid mit bei +12° gesättigter Bromwasserstoffsäure, sowie bei gemässigter Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Trimethylenbromid. In beiden Fällen entsteht daneben etwas α-β-Chlorbrompropan (2). — Flüssigkeit vom Siedep. 140—142°. Spec. Gew. 1·63 bei +8°. Mit alkoholischem Kali bildet sich Aethylallyläther. Alkoholisches Cyankalium liefert γ-Chlorbuttersäurenitril (13).

Lincei 1888 II. Sem., pag. 44; Ber. 1889, pag. 330R. 31) A. Hanssen, Ber. 1887, pag 781. 32) A. P. N. Frranchimont u. E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. VII, pag. 343; Ber. 1889, pag. 295 R. 33) S. Gabriel u. W. E. Lauer, Ber. 1890, pag. 87. 34) S. Gabriel u. J. Weiner, Ber. 1888, pag. 2669. 35) S. Gabriel, Ber. 1889, pag. 3335. 36) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1884, pag. 54. 37) R. Fittig u. F. Röder, Ber. 1883, pag. 372, pag. 2592, Ann. 227, pag. 13. 38) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1885, pag. 1734; Ber. 1886, pag. 1049, Chem. Soc. Journ. 1885 I, pag. 820. 39) R. Fittig u. R. Marburg, Ber. 1885, pag. 3413. 40) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1883, pag. 2136; Ber. 1886, pag. 1247 u. 2561. 41) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1884, pag. 1440. 42) E. Buchner, Ber. 1890, pag. 701. 43) A. v. Baeyer, Ann. 245, pag. 128. 44) M. Conrad u. M. Guthzeit, Ber. 1884, pag. 1185 45) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1886, pag. 1053. 46) E. Buchner, Ber. 1888, pag. 2637. 47) A. Michael, Journ. pr. Chem. (2) 35, pag. 132, 349, Ber. 1887, pag. 140 R. u. pag. 258 R. 48) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1884, pag. 1652. 49) O. Dressel, Ann. 256, pag. 193; Ber. 1890, pag. 241 Ref. 50) A. Ladenburg u. J. Sieber, Ber. 1890, pag. 2727. 51) W. H. Perkin (jr.) u. G. Bellenot, Ber. 1885, pag. 958. 52) H. G. Colman u. W. H. Perkin, Chem. Soc. Journ. 1888, pag. 185.

Trimethylenjodid, $CH_2J-CH_2-CH_2J$. Aus Trimethylenglykol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (4); ferner beim Erwärmen von Trimethylenbromid mit Jodkalium in alkoholischer Lösung (12). — Bei 215—220° unter Zersetzung siedende, fast farblose Flüssigkeit; bei 250 Millim. Druck siedet es unzersetzt bei 179°; spec. Gew. = 2·59617 bei 4/4°. 2·57612 bei 15/15°. 2·56144 bei 25/25° (12).

Trimethylencyanid, $CH_2\cdot CN-CH_2-CH_2CN$, s. Bd. VIII, pag. 174.

γ-Brombutyronitril, $Br\cdot CH_2-CH_2-CH_2\cdot CN$.

Zur Darstellung versetzt man die Lösung von 60 Grm. 96—98proc. Cyankalium in 120 Grm. lauwarmem Wasser mit 200 Grm. Trimethylenbromid und soviel lauwarmem 95 proc. Alkohol, dass die Schichten verschwinden (ca. 600 Cbcm.). Man lässt über Nacht bei 40° stehen und destillirt aus dem Wasserbade den Alkohol ab. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches beim Fractioniren etwa 30 Grm. γ-Brombutyronitril liefert, neben Trimethylenbromid und Trimethylencyanid. —

Flüssig; Siedep. ca. 205°. Mit Phtalimidkalium entsteht γ-Cyantrimethylenphtalimid (35).

Trimethylendisulfonsäure, $CH_2(SO_3H)-CH_2-CH_2(SO_3H)$. Entsteht durch etwa 9 stündiges Erhitzen von 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8 Thln. gesättigter Ammoniumsulfitlösung (17). — Die aus dem Barytsalz abgeschiedene freie Säure bildet einen gelblichen, stark sauren Syrup, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, der nach längerem Stehen über Schwefelsäure in feinen langen Nadeln krystallisirt, die an der Luft rasch zerfliessen. —

$Na_2\cdot C_3H_6\cdot(SO_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Schöne durchsichtige prismatische Tafeln, in Wasser leicht löslich. — $BaC_3H_6(SO_3)_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in dicken, harten Prismen, die an der Luft alles Krystallwasser verlieren. Fällt aus Alkohol in büschelförmigen, wasserfreien Nadeln.

Durch Einwirkung von Schwefelnatrium in wässeriger Lösung auf Trimethylenbromid scheint ein Sulfid von der Zusammensetzung $(C_3H_6)_3S_3$ zu entstehen (19).

Trimethylenglycol, $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$. Entsteht durch Verseifung seines Diacetats mit Barytwasser (21), durch Erwärmen von Trimethylenbromid mit Silberoxyd und Wasser (20) und bei längerem Kochen von Trimethylenbromid mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali (10) oder mit Wasser allein (11). Ferner bildet es sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von normalem Butylalkohol bei der Gährung des Glycerins durch Schizomyceten bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk (4).

Zur Darstellung kocht man 99·3 Grm. Trimethylenbromid mir 3·5 Liter Wasser am Rückflusskühler bis alles Oel gelöst ist (etwa 18 Stunden), neutralisirt die entstandene Bromwasserstoffsäure genau mit Kali und engt auf dem Wasserbade ein, bis sich reichlich Bromkalium abzuscheiden beginnt. Nach dem Erkalten wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, das alkoholische Filtrat eingedampft und der Rückstand aus einem Oelbade destillirt. Ausbeute fast 90 % der Theorie (11). — Auch mittelst der Schizomycetengährung von Glycerin lässt sich das Glykol in grösseren Mengen darstellen.

Farblose, sehr dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, welche in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer seideglänzenden Krystallmasse erstarrt, beim Herausnehmen aber wieder zerfliesst. Siedep. 216° (corr.). Spec. Gew. = 1·0526 bei 18°. Ausdehnungscoëfficient s. (10). Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Trimethylenchlorhydrin, α-Chlorpropylalkohol, $CH_2Cl-CH_2-CH_2OH$. Bildet sich neben dem Dichlorhydrin (Trimethylenchlorid), beim Erhitzen von Trimethylenglykol mit Salzsäure auf 100° (21). — Oelige Flüssig-

keit; Siedep. 160—162° (corr.), spec. Gew. = 1·132 bei 17°. In Wasser nicht in allen Verhältnissen löslich.

Trimethylenbromhydrin, α-Brompropylalkohol, $CH_2Br - CH_2 - CH_2OH$. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Trimethylenglykol bei 100° (22). — Farblose, dickliche Flüssigkeit; Siedep. 98—112° bei 185 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·5374 bei 20°. Löst sich in circa 6 Thln. Wasser.

Trimethylencyanhydrin, $CN \cdot CH_2 - CH_2 - CH_2OH$. Durch Erhitzen von Trimethylenbromhydrin mit der gleichen Gewichtsmenge Cyankalium in 90proc. alkoholischer Lösung (22). — Flüssigkeit, unter deutlicher Ammoniakentwicklung zwischen 240 und 280° siedend. Bei der Verseifung entsteht γ-Oxybuttersäure.

Trimethylenglycoldiacetat, $CH_2(O \cdot C_2H_3O) - CH_2 - CH_2(O \cdot C_2H_3O)$. Durch Einwirkung von essigsaurem Kali auf Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung oder durch 36 stündiges Erhitzen von 2 Mol. essigsaurem Silber mit 1 Mol. Trimethylenbromid bei Gegenwart von Eisessig (21). — Oelige, farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Essigsäure; Siedep. 209—210° (corr.). Spec. Gew. = 1·070 bei 19°. In 8—10 Vol. Wasser löslich. Kali und Barythydrat verseifen beim Kochen in wässriger Lösung rasch zu Trimethylenglycol.

Trimethylenglycoldivalerat, $CH_2(O \cdot C_5H_9O) - CH_2 - CH_2(O \cdot C_5H_9O)$. Aus Trimethylenbromid durch Einwirkung von valeriansaurem Silber oder besser von valeriansaurem Kali in alkoholischer Lösung (21). — In Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von ausgesprochenem Valeriansäuregeruch; Siedep. 269—270°. Spec. Gew. = 0·980 bei 12°.

Trimethylenglycoldibenzoat, $CH_2(O \cdot C_7H_5O) - CH_2 - CH_2(O \cdot C_7H_5O)$. Durch 3—4 tägiges Erhitzen von 2 Mol. benzoësaurem Silber mit 1 Mol. Trimethylenbromid und etwas wasserfreiem Aether auf 100° (21). — Krystalle (aus Aether); Schmp. 53°. Wird von Alkalien leicht verseift.

Trimethylenoxyd, $CH_2{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}O$. Bildet sich beim Erwärmen von Trimethylenglycolchlorhydrin mit gekörntem kohlensaurem Kali, wobei aber der grössere Theil des Produktes sich polymerisirt (21). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch; Siedep. gegen 50°. In Wasser in allen Verhältnissen löslich. Verbindet sich energisch mit Brom.

Bromtrimethylenamin, γ-Brompropylamin, $CH_2{<}^{CH_2 \cdot Br}_{CH_2 \cdot NH_2}$. Entsteht bei der Spaltung von Brompropylphtalimid mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 bei 180—200° (34). — Die freie Base bildet ein stark aminartig riechendes Oel.

Bromhydrat, $C_3H_8NBr \cdot HBr$. Verfilzte Nadeln oder Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Pikrat, $C_3H_8NBr \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + \frac{1}{2}H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 125—127°, das wasserhaltige beginnt bei 115° zu schmelzen und ist bei 125° verflüssigt.

Bei der Einwirkung von Kalilauge in der Wärme entstehen zwei Basen, von denen die eine isomer, die andere polymer ist mit Allylamin.

Erstere Base, C_3H_7N, ist entweder Trimethylenimin, $CH_2{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$, oder Amidotrimethylen, $CH_2{<}^{CH_2}_{CH - NH_2}$ (mit Bindungsstrich zwischen CH_2 und $CH - NH_2$). Die freie Base siedet zwischen 65 und 80°, riecht scharf ammoniakalisch, raucht an der Luft, ist mit Wasser

mischbar und verbindet sich unter Detonation mit Schwefelkohlenstoff. Sehr hygroskopisch.

$(C_3H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Zolllange, orangegelbe Nadeln; Schmp. 200—203° unter Zersetzung $C_3H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelber Niederschlag von farrnkrautähnlichen Krystallen, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. — Pikrat, $C_3H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Derbe, gelbe Nadeln oder Körner; Schmp. 166—167° (34).

Die zweite Base, $(C_3H_7N)_2$, siedet bei 160—167°, riecht ebenfalls stark aminartig, ist mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erhitzung zu einer harzigen Masse, die mit Wasser ein weisses Pulver liefert. — Die Base giebt Senföl- und Isonitrilreaction.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Rothorangefarbige, rhombische Tafeln; bräunt sich oberhalb 200° und verwandelt sich bei 215° in einen braunen Schaum.

Bromtrimethylenphtalimid, γ-Brompropylphtalimid, $CH_2{<}^{CH_2Br}_{CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2}$. Bildet sich bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen von Phtalimidkalium (187 Grm.) auf Trimethylenbromid (202 Grm.).

Zur Darstellung wendet man besser einen Ueberschuss von Trimethylenbromid an, da sich sonst stets beträchtliche Mengen Trimethylendiphtalimid bilden. 70 Grm. Phtalimidkalium werden mit 210 Grm. Trimethylenbromid im Oelbade erhitzt bis das Bromid zu sieden beginnt. Die Reaction vollzieht sich unter heftigem Aufkochen in 10—15 Minuten. Nach weiterem, ca. ¾ stündigem Erhitzen auf 170° wird durch das auf 100° erkaltete Produkt Wasserdampf geleitet, bis alles unveränderte Trimethylenbromid — etwa 120 Grm. — übergegangen ist. Das im Kolben zurückgebliebene Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen (über 100 Grm.), der in 80 Cbcm. siedenden Alkohols gelöst wird. Der aus dieser Lösung erhaltene Krystallbrei wird nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft (75 Grm.) mit Aether extrahirt, wobei etwa 6 Grm. Trimethylendiphtalimid zurückkleiben. Aus der ätherischen Lösung bleiben beim Verdunsten ca. 63 Grm. Bromtrimethylenphtalimid, welches durch Krystallisation aus Ligroïn weiter gereinigt werden kann (34).

Lange Nadeln (aus siedendem Ligroïn); Schmp. 72—73°. In Wasser nicht oder wenig löslich, schwer in Ligroïn, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° spaltet es sich in Phtalsäure und γ-Oxypropylamin. Erhitzen mit Bromwasserstoff liefert γ-Brompropylamin. Wässeriges Alkali erzeugt beim Kochen Oxypropylphtalaminsäure. Mit Kaliumsulfhydrat entsteht Propylmercaptophtalimid, mit Rhodankalium Rhodanpropylphtalimid (33). Anilin reagirt unter Bildung von γ-Anilidopropylphtalimid (29).

Cyantrimethylenphtalimid, γ-Cyanpropylphtalimid, $CH_2{<}^{CH_2 \cdot CN}_{CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2}$. Bildet sich durch Erhitzen äquimolecularer Mengen von γ-Brombutyronitril oder γ-Chlorbutyronitril mit Phtalimidkalium auf 150—180° (35). — Wasserklare, rhombische Krystalle (aus siedendem Aether); Schmp. 80·5 bis 81·5°. Löst sich leicht in den üblichen heissen Lösungsmitteln, merklich in siedendem Wasser. Bei der Spaltung mit Salzsäure entsteht γ-Amidobuttersäure $NH_2 \cdot CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$.

Amidotrimethylenmercaptan, γ-Amidopropylmercaptan $CH_2{<}^{CH_2 \cdot SH}_{CH_2 \cdot NH_2}$. Entsteht als Chlorhydrat bei der Spaltung von Trimethylenmercaptophtalimid mit rauchender Salzsäure (33). — Das Chlorhydrat $C_3H_{10}NSCl$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 69°.

Trimethylenmercaptophtalimid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot SH\\ CH_2\cdot N:C_8H_4O_2\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (1 Mol.) auf Bromtrimethylenphtalimid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung bei 100°. Krystallisirt aus siedendem Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmp. 46—48°. In Wasser nicht, in Alkohol und heissem Ligroïn leicht löslich. Erhitzen mit rauchender Salzsäure liefert Phtalsäure und Amidotrimethylenmercaptan (33).

Rhodantrimethylenphtalimid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot SCN\\ CH_2\cdot N:C_8H_4O_2\end{matrix}$. Aus γ-Brompropylphtalimid und Rhodankalium in alkoholischer Lösung (33). — Krystallisirt in farblosen, bei 96—98° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit 10proc. Kalilauge bildet sich

Ditrimethylendisulfiddiphtalaminsäure, $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6$, nach der Gleichung:

$$2CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot SCN\\ CH_2\cdot N:(CO)_2\cdot C_6H_4\end{matrix} + 4KOH = KCNO + KCN + 2H_2O$$

$$+ C_6H_4<\begin{matrix}CO_2K\\ CO\cdot NH\cdot(CH_2)_3\cdot S_2\cdot(CH_2)_3\cdot NH\cdot CO\end{matrix}>\!\!\begin{matrix}KCO_2\\ \end{matrix}C_6H_4$$

Ditrimethylendisulfiddiphtalaminsaures Kalium.

Die freie Säure bildet farblose Blätter vom Schmp. 136°. Bei 2—3 stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° tritt Spaltung ein in Phtalsäure und

Salzsaures Ditrimethylendisulfid, $[NH_2(CH_2)_3\cdot S_2\cdot(CH_2)_3NH_2]2HCl$. — Farblose Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 218—219°. In Wasser sehr leicht löslich. — Pikrat, $C_6H_{16}N_2S_2\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Blättchen; Schmelzpunkt 145—146° (33).

μ-Mercaptopenthiazolin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-S\\ CH_2-N\end{matrix}\!\!>CSH$. Entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge auf γ-Brompropylamin (33). — Farblose Krystalle; Schmp. 132°. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; ebenso in Alkalien, nicht löslich in Säuren. Bei der Oxydation mit Bromwasser liefert es

γ-Amidopropylsulfosäure, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot SO_3H\end{matrix}$. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen.

γ-Oxypropylamin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ CH_2\cdot NH_2\end{matrix}$. Entsteht beim Erhitzen von γ-Brompropylphtalimid mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (34). — Das Chlorhydrat bildet einen Syrup. — $(C_3H_9NO\cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. — $C_3H_9NO\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Tafelförmige Krystalle.

γ-Oxypropylphtalimid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ CH_2\cdot N:C_8H_4O_2\end{matrix}$. Durch Wasserabspaltung aus γ-Oxypropylphtalaminsäure bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 135—145° (33). Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln.

γ-Oxypropylphtalaminsäure, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\ CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$. Entsteht beim Kochen von γ-Brompropylphtalimid mit wässrigem Kali (33). — Syrup.

γ-Amidopropylschwefelsäure, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot O\cdot SO_3H\end{matrix}$. Aus γ-Brompropylaminbromhydrat und Silbersulfat (33). — Prismen (aus Wasser); Schmp. 221°.

Trimethylendiamin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot NH_2\end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von

überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenbromid, sowie bei der Spaltung von Trimethylendiphtalimid mittelst rauchender Salzsäure (34).

Zur Darstellung lässt man 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8—9 Thln. bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Tage stehen, dampft dann zur Trockne und destillirt mit überschüssigem Alkali. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, zur Krystallisation eingedampft und aus dem festen Chlorhydrat durch abermalige Destillation mit Kali die Base frei gemacht und dann mit Kali getrocknet. Ausbeute 22—25% der Theorie (24). Als Nebenprodukt entsteht dabei eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{30}N_4O$. Dickes Oel, weit über 350° siedend (26).

Trimethylendiamin ist ferner dargestellt worden durch 10stündiges Erhitzen von Trimethylenbromid (1 Mol.) mit alkoholischem Ammoniak (20 Mol.) auf 100° (23).

Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction; zeigt den specifischen Geruch der Aminbasen. Bildet an feuchter Luft Nebel und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Siedep. 135—136° bei 738 Millim. Druck. Erwärmt sich beim Zusammenbringen mit wenig Wasser unter Hydratbildung. Mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ebenfalls leicht mischbar. Bei der trockenen Destillation des salzsauren Salzes entstehen Trimethylenimin und β-Picolin (50). Mit Bittermandelöl und mit Acetophenon entstehen ölige Condensationsprodukte; Phenanthrenchinon liefert einen pulverig krystallinischen Körper, $C_{26}H_{17}NO_2$, welcher bei 250° noch nicht schmilzt. Benzil erzeugt ein glasiges, bei 72° erweichendes, bei 80° vollständig schmelzendes Condensationsprodukt (26).

$C_3N_6(NH_2)_2\cdot 2HCl$. Grosse Säulen (aus Wasser), in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. — $C_3H_6(NH_2)_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$. Hellrothe, glänzende Prismen, schwer löslich. — Sulfat und Nitrat zerfliessen an feuchter Luft. — Pikrat. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol), die sich bei ca. 200° zersetzen. — Rhodanat, $C_3H_6(NH_2)_2(SCNH)_2$. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Krystallpulver; Schmp. 102°. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° entstehen in geringen Mengen Rhodanammonium und Trimethylenthioharnstoff, $C_3H_6(NH)_2CS$.

Diacetyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH\cdot C_2H_3O)_2$. Concentrische weisse Nadeln; Schmp. 79°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwerer in heissem Benzol, nicht löslich in Aether und Ligroïn (26).

Trimethylenimin, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>NH$. Entsteht bei der trockenen Destillation von salzsaurem Trimethylendiamin neben β-Picolin (50).

Ueber eine aus Bromtrimethylenamin (β-Brompropylamin) durch Kali erhaltene, mit Trimethylenimin isomere oder identische Base C_3H_7N, s. oben bei Bromtrimethylenamin. — Farblose Flüssigkeit von piperidinähnlichem, ammoniakalischem Geruch; Schmp. 66—70°. Sehr hygroskopisch, mischt sich mit Wasser und Alkohol und bildet an feuchter Luft Nebel.

Chlorhydrat. Erstarrt langsam im Exsiccator zur farblosen Krystallmasse. — $(C_3H_7N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln; Schmp. 196°. — $(C_3H_7N\cdot HJ)_3\cdot 2BiJ_3$. Rother, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus einer Lösung von Jodwismuthjodkalium in viel Jodkali in sternförmig gruppirten Nadeln (50).

Trimethylenäthenyldiamin, $C_3H_6<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. Aus Diacetyltrimethylendiamin durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt, besser durch Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff, wobei das Clorhydrat entsteht (27). — $\left(C_3H_6<^{N}_{NH}>C_2H_3\cdot HCl\right)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, rhombische Krystalle. — $C_3H_6<^{N}_{NH}>C_2H_3\cdot HCl\cdot AuCl_3$. Nadeln.

Dibenzoyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH\cdot C_7H_5O)_2$. Krystallinisches

Pulver; Schmp. 147—148°. In Wasser nicht, in Benzol etwas, in Alkohol und Chloroform leicht löslich (26). Beim Erhitzen, besonders im Salzsäurestrom, entsteht daraus

Trimethylenbenzenyldiamin, $C_3H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{<N=}{<NH>}C\cdot C_6H_5$. Krystallinisch, schmilzt unter Wasser. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol. — $(C_{10}H_{12}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslich, krystallinisch (27).

Trimethylenphenyldiamin, $NH_2\cdot CH_2-CH_2-CH_2-NH\cdot C_6H_5$. Entsteht durch Reduction von N-Phenylpyrazol durch Natrium und Alkohol (neben dem entsprechenden Pyrazolin) (28). Ferner aus Anilidotrimethylenphtalimid durch Phtalsäureabspaltung mittelst rauchender Salzsäure (29). — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von aminartigem Geruch. Reagirt stark alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an; Schmp. 281—282° bei 758 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·0356 bei 0°; = 1·0256 bei 15°; = 0·9573 bei 99·8°. In Aether und Alkohol löslich, in Wasser 1:300.

$C_3H_6(NH_2)(NH\cdot C_6H_5)2HCl$. Derbe Krystalle. — Pikrat, $C_9H_{14}N_2\cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Grünliche, federförmige Krystalle (aus Alkohol), zersetzt sich bei 195°. — Das Succinat ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich, unlöslich in Aether und Alkohol-Aether. Schmp. 100—102°. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge giebt letzteres Salz ein Dibenzoylderivat, Blättchen vom Schmp. 96·5—97·5°. Mit Schwefelkohlenstoff giebt die Base das trimethylenphenylsulfocarbaminsaure Trimethylenphenyldiamin, Blättchen, die sich bei 116° unter Gasentwicklung zersetzen (28, 29).

Trimethylenphenylimin, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2>}{<CH_2>}N\cdot C_6H_5$. Bildet sich durch trockene Destillation von salzsaurem Trimethylenphenyldiamin (30). — Oelige, im Geruch an Coniin erinnernde Base. — $(C_3H_6:N\cdot C_6H_5\cdot HCl)_2PtCl_4$. Flockiger, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Trimethylendiphenyldiamin, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}{<CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}$. Durch Erhitzen von 1 Mol. Trimethylenbromid mit 4 Mol. Anilin auf dem Wasserbade (31). — Oberhalb 350° unter Zersetzung siedendes Oel. Das Sulfat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 155—156°. Mit salpetrigsaurem Natron liefert es das Dinitrosamin, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot N(NO)C_6H_5}{<CH_2\cdot N(NO)C_6H_5}$, gelbbraune, grünlich schimmernde Blätter (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 87°.

Anilidotrimethylenharnstoff, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}{<CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$, entsteht aus primärem salzsaurem Trimethylenphenyldiamin, $C_3H_6(NH_2)NH\cdot C_6H_5\cdot HCl$ durch Einwirkung von 1 Mol. Kaliumcyanat (29). — Kugelförmig vereinigte Nadeln (aus heisser, wässriger Lösung); Schmp. 96—98°. In Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroïn schwer löslich. Löst sich in Salzsäure, wird aber durch Alkali nicht wieder ausgefällt. Bei langsamem Erhitzen bis auf 240° entweicht Ammoniak unter Bildung von Trimethylenphenylharnstoff.

Trimethylendimethyldiurethan, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3}{<CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3}$. Aus Trimethylendiamin und Kohlensäuremethyläther (32). — Krystalle (aus Aether); Schmp. 74—75°. Durch Lösen in Salpetersäure und Eingiessen der Lösung in Wasser erhält man das

Dinitrotrimethylendimethyldiurethan,

$$CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot N(NO_2)COO\cdot CH_3}{<CH_2\cdot N(NO_2)COO\cdot CH_3};$$

Schmp. 89—90°.

Trimethylendinitramin, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot NO_2\\CH_2\cdot NH\cdot NO_2\end{matrix}$. Aus dem vorhergehenden Dinitrokörper durch Lösen in wässrigem Ammoniak, wobei gleichzeitig Methylurethan entsteht (32). — Schmp. 67°. In Wasser leicht löslich, bildet Salze.

Trimethylendiäthyldiurethan, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\\CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. Entsteht aus Trimethylendiamin und Chlorkohlensäureäther in alkoholisch-ätherischer Lösung (25). — Krystallinisch; Schmp. 42°. Siedep. gegen 210° bei 30 Millim. Druck. Bei gewöhnlichem Druck nur in kleiner Menge destillirbar; grössere Mengen zersetzen sich dabei in ziemlich complexe Produkte, darunter Trimethylencarbamid und Kohlensäureäther. In Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer, in Wasser fast nicht löslich. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es durch Alkali wieder ausgefällt.

Trimethylendicarbamid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$. Aus den neutralen Salzen des Trimethylendiamins und Kalium- oder Silbercyanat (25). — Krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 182°.

Trimethylencarbamid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-NH\\CH_2-NH\end{matrix}>CO$. Bildet sich bei sechsstündigem Erhitzen von 74 Thln. (1 Mol.) trockenem Trimethylendiamin mit 118 Thn. (1 Mol.) Aethylcarbonat im geschlossenen Rohr auf 180° (25). — Feine Nadeln (aus Alkohol) oder schöne Prismen (beim Verdunsten wässriger Lösungen); Schmp. 260°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. In Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht ein in feinen Blättchen krystallisirendes Produkt vom Schmp. 275°.

Trimethylen-ψ-harnstoff,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-NH\end{matrix}>C:NH \text{ oder } CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-N\end{matrix}>C\cdot NH_2.$$

Isomer mit dem vorhergehenden Trimethylencarbamid. Entsteht beim Eindampfen äquivalenter Mengen von γ-Brompropylaminbromhydrat aus Kaliumcyanat in wässriger Lösung (33). — Zähes, basisch riechendes Oel, welches an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in Wasser mit alkalischer Reaction löst. —

Pikrat, $C_4H_8N_2O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lange, gelbe Nadeln, von 190° an erweichend, bei 200° schmelzend.

Trimethylenphenylharnstoff, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\CH_2\cdot NH\end{matrix}>CO$. Aus Anilidotrimethylenharnstoff, $C_6H_5\cdot NH\cdot(CH_2)_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, durch langsames Erhitzen bis auf 240° (29). — Blättchen (aus heissem Alkohol); Schmp. 213—215°. In heissem Wasser schwer löslich. Aus der Lösung in Salzsäure wird es durch Alkali wieder gefällt.

Trimethylendiphenylharnstoff, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CO$. Bildet sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosgen auf Trimethylendiphenyldiamin (31). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 156° (uncorr.).

Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosgen auf Trimethylendiphenyldiamin entsteht

Trimethylendicarbanilsäurechlorid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl\\CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl\end{matrix}$. Krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 102° (uncorr.) Mit

Natriumäthylat entsteht der Diäthylester der Trimethylendicarbanilsäure, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$. Schmp. 56° (uncorr.).

Trimethylendicarbanilsäuredianilid,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus Trimethylendicarbanilsäurechlorid und Anilin (31). — Harte, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 153° (uncorr.).

Trimethylenoxamid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CO\\ CH_2\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$. Aus Trimethylendiamin und Oxalsäureester in alkoholischer Lösung (26). — Weisses, amorphes Pulver, das sich gegen 250° bräunt ohne zu schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. unlöslich, in Wasser, auch nach langem Kochen, nur unvollständig löslich.

Trimethylendiphenyldithioharnstoff,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus Trimethylendiamin (1 Grm.) mit Phenylsenföl (3·65 Grm.) in alkoholischer Lösung (15 Cbcm.) (23). — Krystallisirt aus Alkohol zunächst in Warzen, die beim Zerdrücken in Blättchen übergehen. Schmp. der Warzen bei 60°; die Blättchen sintern bei 73° und schmelzen dann glatt bei 115°. Fein zerriebener warzenförmiger Harnstoff nimmt bei längerem Stehen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt der Blättchen an. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist der Harnstoff leicht löslich.

Trimethylenthioharnstoff, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}>CS$. Entsteht bei 3 bis 4 stündigem Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Trimethylendiamin auf 140° und lässt sich aus der Schmelze mittelst seiner Verbindung mit Quecksilberchlorid isoliren (23). — Fällt aus der Chloroformlösung durch Zusatz von etwas Ligroïn in feinen Nädelchen aus; Schmp. 198°. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in warmer Natronlauge etwas schwerer löslich. In Ligroïn fast unlöslich.

Trimethylen-ψ-thioharnstoff, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot S\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}>C:NH$. Isomer mit dem vorhergehenden Körper. Bildet sich beim Eindampfen der wässrigen Lösungen äquivalenter Mengen von γ-Brompropylamin und Rhodankalium (33). — Aminartig riechendes Oel, welches sich bereits auf dem Wasserbade unter Bräunung und Harzbildung zersetzt. In Wasser sehr leicht und mit stark alkalischer Reaction löslich. —

Bromhydrat, $C_4H_9N_2SBr$. Krystalle; Schmp. 135—136°. — Pikrat, $C_4H_8N_2S\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lange Nadeln; Schmp. 128°.

Trimethylentriphenyldisulfoharnstoff,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)CS\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}.$$

Entsteht durch gelindes Erwärmen von Trimethylenphenyldiamin (1 Grm.) mit Phenylsenföl (2 Grm.) in absolut alkoholischer Lösung (15 Cbcm.) (29). — Krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 138° erweichen, bei 144—145° schmelzen.

Trimethylenphenylsulfoharnstoff, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CS$. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 2 Mol. Trimethylenphenyldiamin

bildet sich trimethylenphenylsulfocarbaminsaures Trimethylenphenyldiamin, $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot(CH_2)_3NH\cdot C_6H_5}{SH\cdot NH_2(CH_2)_3NH\cdot C_6H_5}$, Blättchen vom Schmp. 116°. Kocht man das letztere mit Wasser, so tritt unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein, wobei Trimethylenphenyldiamin und geringe Mengen von Trimethylenphenylsulfoharnstoff entstehen (29). — Letzterer krystallisirt aus Wasser in weissen Prismen vom Schmp. 215°. Platinchlorid giebt eine gelbe, Quecksilberchlorid eine weisse Fällung.

Trimethylendiphtalimid, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N:C_8H_4O_2}{CH_2\cdot N:C_8H_4O_2}$. Bildet sich aus 1 Mol. Trimethylenbromid und 2 Mol. Phtalimidkalium bei 1—1½ stündigem Erhitzen auf 170° (34). — Feine Nadeln; Schmp. 197—198°. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorform und kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Eisessig. Kaum löslich in Wasser und Ligroïn. Bei 2—3stündigem Erhitzen mit 4 Thln. rauchender Salzsäure auf 180—200° wird Phtalsäure abgespalten und salzsaures Trimethylendiamin gebildet. Mit Kalilauge erwärmt, geht das Trimethylenphtalimid in Lösung unter Bildung von

Trimethylendiphtalaminsäure, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}$. Krystallinisches Pulver, welches durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Trimethylendiamin uud Phtalsäure. Die Säure beginnt bei 70° sich zu verändern und schäumt bei circa 123° stark auf. — $Ag_2C_{19}H_{16}N_2O_6$. Weisse schlammige, allmählich in Prismen übergehende Masse (34).

Anilidotrimethylenphtalimid, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}{CH_2\cdot N:C_8H_4O_2}$. Bildet sich durch ½stündiges Erhitzen von 1 Mol. Bromtrimethylenphtalimid (54 Grm.) mit 2 Mol. Anilin (37 Grm.) auf 150° (29). — Krystallisirt aus siedendem Ligroïn, in dem es sehr schwer löslich ist, in undeutlichen, gelben Krystallen vom Schmp. 87—89°. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet in Phtalsäure und Trimethylenphenyldiamin.

Bei der Darstellung des Anilidotrimethylenphtalimids tritt in Mengen von 6—7§ des Ausgangsmaterials die Diphtalylverbindung des Ditrimethylenphenyltriamins auf, $C_6H_5\cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2-CH_2\cdot N:C_8H_4O_2}{CN_2-CH_2-CH_2\cdot N:N_8H_4O_2}$. Schön gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol); Schmp. 144—145°. Bildet ein durch Wasser zerlegbares Chlorhydrat. Beim Erhitzen mit dem 5fachen Vol. rauchender Salzsäure entsteht das

Chlorhydrat des Ditrimethylenphenyltriamins, $C_6H_5\cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2-CH_2\cdot NH_2}{CH_2-CH_2-CH_2\cdot NH_2}$. 3HCl. — Krystalle. — Das Platindoppelsalz, $[NC_6H_5(C_3H_6NH_2)_2 3HCl]_2 3PtCl_4$, ist schwer löslich (29).

Hexamethyltrimethylendiammoniumbromid,

$$CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(CH_3)_3Br}{CH_2\cdot N(CH_3)_3Br} + H_2O.$$

Aus Trimethylenbromid durch 6stündiges Erhitzen mit wässrigem Trimethylamin auf 100° (9). — Schwach hygroskopische Nadeln (aus Alkohol), die bei 100° 1 Mol. H_2O verlieren. In Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leicht löslich. Beim Kochen mit $AgNO_3$ wird alles Brom entzogen. Durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung bildet sich das entsprechende Ammoniumchlorid, welches ein schwer lösliches Platinsalz, $C_3H_6[N(CH_3)_3Cl]_2 PtCl_4$, liefert.

Trimethylen, $C_3H_6 = \underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH_2 - CH_2}$. Isomer mit Propylen, $CH_3 - CH = CH_2$. Bildet sich beim allmählichen Eintragen von Natriumstücken (5 Grm.) in nahezu zum Sieden erhitztes Trimethylenbromid (140 Grm.) (1; vgl. dazu 2, 3); ferner beim Erwärmen einer Lösung von 10 Thln. Trimethylenbromid in 15—20 Thln. 75 proc. Weingeist mit 12 Thln. Zinkstaub auf 50—60° (14, 16). — Mit leuchtender Flamme brennbares, dem Propylen ähnlich riechendes Gas. Verflüssigt sich durch einen Druck von 5—6 Atmosphären. Mit Brom verbindet es sich bedeutend langsamer als Propylen zu Trimethylenbromid; bei der Absorption durch rauchende Jodwasserstoffsäure entsteht normales Propyljodid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ziemlich leicht absorbirt unter Bildung von normalem Propylalkohol.

Acetyltrimethylen, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO\cdot CH_3$. Entsteht durch längeres Erhitzen von Acetyltrimethylencarbonsäure auf 200° unter Kohlensäureabspaltung (41). — Farbloses, leicht bewegliches Oel, von angenehmem Geruch; Siedep. 112—113° (bei 720 Millim.). Polymerisirt sich leicht, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren zu hochsiedenden Oelen. Mit Hydroxylamin entsteht eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden Oxims; das meiste wird dabei polymerisirt.

Benzoyltrimethylen, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Bildet sich quantitativ aus Benzoyltrimethylencarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen auf 200° (40). — Farbloses Oel von angenehmem Geruch; Siedep. 239—239·5°. Beim Stehenlassen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bildet sich das

Oxim, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(NOH)\cdot C_6H_5$. Krystallisirt aus heissem Ligroïn in gestreiften Blättchen vom Schmp. 86—87°. In Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich. — Beim Erhitzen von Benzoyltrimethylen mit salzsaurem Hydroxylamin uud Salzsäure entstehen andere, noch nicht näher untersuchte färbende Produkte (41).

Trimethylenmonocarbonsäure, Aethylenessigsäure, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot COOH$. Entsteht beim Erhitzen von Trimethylen-1·1-dicarbonsäure auf 210° (36). — Farbloses, schwach riechendes Oel; Siedep. 188—190° (36); 180—181°. Erstarrt beim Abkühlen krystallinisch; Schmp. 18—19° (37). Etwas löslich in Wasser. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, in der Wärme unter HBr-Entwicklung.

Ammoniaksalz, Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ag\cdot C_4H_5O_2$. Amorph, giebt bei vorsichtigem Erhitzen ein leicht flüchtiges Oel, vielleicht das Anhydrid der Säure (63). — $Ca\cdot(C_4H_5O_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln, leicht löslich (37). —

Aethylester, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot COO\cdot C_2H_5$. Farbloses Oel; Siedep. 133—134°. Wird beim Kochen mit Brom sehr schwer angegriffen (38).

Acetyltrimethylencarbonsäure, Aethylenacetessigsäure,

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigester

Darstellung. 5 Grm. Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und 26 Grm. Acetessigester langsam unter Abkühlung zugegeben. Alsdann versetzt man mit 38 Grm. Aethylenbromid und kocht 8 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abfiltriren des Bromnatriums und Abdestilliren des Alkohols wird das zurückbleibende Oel nochmals mit der Lösung von 5 Grm. Natrium in absolutem Alkohol 10—12 Stunden gekocht. Alsdann destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, zieht das abgeschiedene Oel mit Aether aus und fractionirt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat. Der so erhaltene Ester wird durch mehrtägiges Stehenlassen mit ziemlich concentrirtem alkoholischem Kali verseift (40).

Dickes Oel. Zerlegt sich beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure unter reichlicher Kohlensäureentwicklung und Bildung von Acetyltrimethylen (41). Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung eines sehr dicken Oeles. Physikalische Constanten s. (40). Beim Kochen mit Wasser entsteht Acetopropylalkohol (52).

$Ag\cdot C_6H_7O_3$. Warzen, in Wasser ziemlich leicht löslich. — Aethylester, $C_6H_7O_3\cdot C_2H_5$. Farbloses Oel von schwachem Geruch; Siedep. 193—195°. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich der Ester zu ω-Bromäthylacetessigester, $CH_3\cdot CO\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2Br\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$.

Acetylmethyltrimethylencarbonsäure, Propylenacetessigsäure,

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_3\\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

Aus Propylenbromid und Natriumacetessigester analog der vorigen Verbindung (41). — Farbloses, dickes Oel. Gegen Alkalien beständig. Beim Erhitzen für sich oder mit verdünnten Säuren spaltet es leicht Kohlensäure ab.

$Ag\cdot C_7H_9O_3$. Amorph, in Wasser etwas löslich. Der Aethylester, $C_7H_9O_3\cdot C_2H_5$ bildet ein farbloses, bei 210—215° (720 Millim. Druck) siedendes Oel.

Phenyltrimethylencarbonsäure, $C_{10}H_{10}O_2$. Entsteht durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen von Phenyltrimethylendicarbonsäure (46). — Farblose Krystalle (aus Aether); Schmp. 134°. Siedep. 282° unter 190 Millim. Druck. Kaliumpermanganat ist in der Kälte ohne Einwirkung.

NH_4-Salz. Krystallinische Krusten. — Ag-Salz. Schwer löslich. — Ba- und Ca-Salz. Weisse Niederschläge; besonders letzteres schwer löslich. — Cu-Salz. Himmelblauer Niederschlag.

Benzoyltrimethylencarbonsäure, $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup CO\cdot C_6H_5\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix}$. Aus Aethylenbromid und Benzoylessigester (40). — Grosse Krystalle (aus Aether); Schmp. 148—149° unter CO_2-Entwicklung. In Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt die Säure quantitativ in Kohlensäure und Benzoyltrimethylen.

$Ag\cdot C_{11}H_9O_3$. Flockiger Niederschlag. — Aethylester, $C_{11}H_9O_3\cdot C_2H_5$. Rein dargestellt aus dem Ag-Salz und Jodäthyl. Fast farbloses Oel von schwachem Geruch, welches bei 280—283° ziemlich unzersetzt siedet.

Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure,

$$C_{11}H_9NO_5 = \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\diagup CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

Entsteht als Aethylester bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumparanitrobenzoylessigester (51).

Farblose Nadeln (aus Aether); Schmp. 176°.

$Ag\cdot C_{11}H_8NO_5$. Weisser amorpher Niederschlag.

Aethylester, $C_{11}H_8NO_5\cdot C_2H_5$. Goldgelbe Prismen (aus Ligroïn); Schmp. 84°.

Trimethylen 1·1-dicarbonsäure (Aethylenmalonsäure, Vinakonsäure), $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C(CO_2H)_2$ [oder $CH_2{:}CH\cdot CH(CO_2H)_2$]. Entsteht in Form ihres Diäthylesters bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäurediäthylester (36—39).

Zur Darstellung setzt man eine Lösung von Natrium (1 At.) in der 15—20 fachen Menge absoluten Alkohols allmählich unter Umschütteln zu 1 Mol. Malonsäureester. Darauf wird 1 Mol. Aethylenbromid hinzugefügt und 25—30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols versetzt man den Rückstand mit Wasser und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird destillirt und der bei 200—210° übergehende noch nicht reine Diäthylester durch Eintropfen in eine siedende Lösung von Barythydrat verseift. Nach einigem Kochen löst man den ganzen Kolbeninhalt in Salzsäure, scheidet den Baryt mit Schwefelsäure ab und schüttelt die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus. Aus der bei Verdampfen des Aethers zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich die Trimethylen 1·1-dicarbonsäure krystallinisch ab. Nach dem Absaugen und Abpressen wird mit Chloroform ausgekocht, aus welchem die Säure beim Erkalten auskrystallisirt. Malonsäure bleibt beim Ausziehen mit Chloroform zurück. Die aus dem Chloroform auskrystallisirte Säure lässt sich mittelst ihres sauren Barytsalzes weiter reinigen (37).

Krystallisirt aus Chloroform in dünnen Prismen oder Nadeln, wasserfrei; Schmp. 140—141°. Aus Wasser in Prismen, mit 1 Mol. H_2O, welche an der Luft verwittern. Leicht löslich in Aether, noch viel leichter in Wasser. Zersetzt sich langsam bei 160°, rascher bei 200° unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Trimethylenmonocarbonsäure und γ-Butyrolacton. Bei kurzem Kochen mit einer Mischung gleicher Theile Wasser und concentrirter Schwefelsäure entsteht γ-Oxyäthylmalonsäure, $C_5H_8O_5$. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure bildet sich γ-Bromäthylmalonsäure, $C_5H_7BrO_4$. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Brom wirkt in der Wärme ein unter Entbindung von HBr. In Chloroformlösung im Lichte entsteht ein Dibromadditionsprodukt, $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$, Krystalle; Schmp. 100—110° (39). — Von absoluter Salpetersäure wird die Dicarbonsäure selbst bei 10 tägiger Berührung nicht zersetzt (38); ebenso wirkt Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht ein (42).

$Ag_2\cdot C_5H_4O_4$. Aus neutralem Ammoniaksalz durch $AgNO_3$. Kleine Kryställchen (aus heissem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag\cdot C_5H_5O_4$. Aus dem sauren Barytsalz durch $AgNO_3$. Krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln. — $Ba\cdot C_5H_4O_4$. Scheidet sich aus dem neutralen Ammoniaksalz durch Chlorbaryum krystallinisch ab. Bei 200° unverändert. — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Aus Säure und $BaCO_3$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). —

Diäthylester, $C_3H_4O_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Farbloses Oel; Siedep. 206—208° bei 720 Millim. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natriumäthylat bleibt er vollständig unverändert (38). Physikalische Eigenschaften s. (38).

Von der 1·2-Trimethylendicarbonsäure, welche die Carboxyle an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthält, lassen sich nach den Anschauungen von Le Bel und van't Hoff, für ringförmige Gebilde erweitert durch Baeyer (43), zwei geometrisch isomere Formen voraussehen. Die eine, die Γ-cis-Tri-methylen-1-2-dicarbonsäure (maleïnoïde Form), enthält die beiden Carboxylgruppen auf derselben Seite der Ebene des Trimethylenringes; bei der anderen, der Γ-cis-trans-Trimethylen-1-2-dicarbonsäure (fumaroïde Form) sind die Carboxyle auf entgegengesetzten Seiten der Ringebene gelagert.

Γ-cis-Trimethylen-1-2-dicarbonsäure (Maleïnoïde Form),

$$C_5H_6O_4 = \begin{array}{ccc} COOH & & COOH \\ | & & | \\ C & \text{———} & C \\ | \diagdown & CH_2 & \diagup | \\ H & & H \end{array} .$$

Bildet sich in Form ihres Anhydrids beim Erhitzen von Trimethylen-1-1-2-tricarbonsäure auf 184—190° (44). Ferner aus Trimethylen-1-1-2-2-tetracarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung (45, 49). — Die Säure krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden prismatischen Krystallen vom Schmp. 139° (42). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Kaliumpermanganat wirkt bei Gegenwart von Soda weder auf die Säure noch auf das Anhydrid ein. Ebenso ist 8 proc. Natriumamalgam ohne Wirkung. Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, sowie Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° bewirken keine Umlagerung in die fumaroïde Modification.

Ca-Salz. Seideglänzende Krystalle.

Das Anhydrid, $C_5H_4O_3$, aus der Säure durch Acetylchlorid, bildet schöne glänzende Nadeln vom Schmp. 59°. In Aether schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht wieder die Dicarbonsäure.

Γ-cistrans-Trimethylen-1-2-dicarbonsäure (fumaroïde Form),

$$C_5H_6O_4 = \begin{array}{ccc} COOH & & H \\ | & & | \\ C & \text{———} & C \\ | \diagdown & CH_2 & \diagup | \\ H & & COOH \end{array} .$$

Entsteht beim Erhitzen von Akryl-Diazoessigäther, wobei derselbe den Stickstoff quantitativ abspaltet und in ein Gemenge der Methyläther der obigen Säure und der damit isomeren Glutakonsäure zerfällt:

$$C_3H_4N_2(COOCH_3)_2 = N_2 + C_3H_4(COOCH_3)_2 \quad (42).$$

Derbe, optisch anisotrope, wahrscheinlich rhombische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether in Nädelchen. Schmp. 175°. Beim Destilliren, sowie beim Kochen mit Acetylchlorid tritt keine Wasserabspaltung ein. Permanganat ist in Sodalösung ohne Wirkung, ebenso 8 proc. Natriumamalgam. In wässriger Lösung entsteht mit Eisenchlorid eine schwache rothbraune Färbung.

$Ag_2 \cdot C_5H_4O_4$. Auch beim Kochen schwer löslich und beständig. — Pb-Salz. In kochendem Wasser löslich, fällt beim Erkalten aus. — Zn Salz. In kaltem Wasser viel löslicher als in heissem. Scheidet sich beim Kochen in warzenförmig vereinigten Kryställchen aus (42).

Phenyltrimethylendicarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester beim Erhitzen von Zimmt-Diazoessigäthylester im luftverdünnten Raume. $N_2C_6H_5 \cdot C_3H_3 \cdot (CO_2C_2H_5)_2 = N_2 + C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2$ (46).

Die aus ihrem Ester durch Verseifen mit Natronlauge erhaltene Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Kaliumpermanganat wirkt bei 15 stündigem Stehenlassen in der Kälte nicht ein. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Kohlensäureentwicklung Phenyltrimethylenmonocarbonsäure gebildet.

Aethylester, $C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Dickes farbloses Oel von schwachem Geruch. Siedepunkt 256—257° bei 120 Millim. Druck. Brom wirkt auf die Lösung des Esters in Essigsäure nicht ein; Permanganat wird bei Gegenwart von Soda erst nach einiger Zeit reducirt.

1-1-2 Trimethylentricarbonsäure, $CH_2 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} \\ \quad\; | \\ \diagdown CH - COOH \end{array}$. Der Aethyl-

ester dieser Säure bildet sich bei der Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureester (26 Grm.) auf 16 Grm. Malonsäureester, welcher mit der Lösung von 4·6 Grm. Natrium in ca. 60 Grm. absolutem Alkohol versetzt ist (44). Ueber die Berechtigung der Auffassung als Trimethylenderivat s. (47 u. 49). — Harte, glänzende Nadeln (aus Wasser); Schmp. 184° unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Γ-cis-Trimethylen-1-2-dicarbonsäureanhydrid. Mit Bleiacetat und Silbernitrat entsehen weisse Niederschläge.

Aethylester, $C_3H_3(COO\cdot C_2H_5)_3$. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Siedep. 276°. Spec. Gew. 1·127 bei 15° (44).

1-2-3-Trimethylentricarbonsäure, $HOOC\cdot CH\left<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot COOH\end{matrix}\right.$. Bildet sich beim Erhitzen von 1-1-2-3-Trimethylentetracarbonsäure auf 190—200° unter Kohlensäureentwicklung (48), sowie aus Fumar-Diazoessigäther durch Destillation, am besten im luftverdünnten Raume, unter Stickstoffabspaltung:

$$N_2\cdot C_3H_3(CO_2CH_3)_2 = N_2 + C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_3 \quad (46).$$

Farblose, zu kleinen Warzen vereinigte Nädelchen (aus Aether); Schmp. 220° (46); 145—150° [nicht umkrystallisirt] (48). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether. Brom wirkt weder in essigsaurer Lösung ein, noch bei directem Zusammenbringen. Permanganat wird in alkalischer Lösung selbst bei 15 stündigem Stehen nicht reducirt.

NH_3-Salz. Farblose, leicht lösliche Blättchen. — $Ag_3C_6H_3O_6$. In Wasser schwer löslich. — Ba-Salz. Schwer löslich. — Ca-Salz, in kaltem Wasser leicht löslich, scheidet sich beim Erwärmen in schönen, anisotropen Kryställchen aus. — Cu-Salz. Blaugrüne, flockige Fällung, die bald körnig wird.

Methylester, $C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_3$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 61°; Siedep. 267° (732 Millim.), 224° (180 Millim. Druck). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Auch aus kochendem Wasser in Nadeln erhaltbar. Brom wirkt auf die Lösung des Esters in Eisessig in der Kälte nicht ein; Permanganat auf die Lösung in Soda erst nach einigen Stunden.

Anhydrid, $C_3H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\ CO\\ CO\end{matrix}\right.\!\!>O$. Aus der Tricarbonsäure durch Erhitzen im luftverdünnten Raum. Es krystallisirt aus Aether in kleinen, harten Prismen; Schmp. 186—189°; Siedep. 265° 75 Millim. Druck). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in Aether.

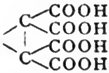
Ba-, Pb- und Ag-Salz weisse Niederschläge. — Ca-Salz in kaltem und in heissem Wasser leicht löslich. — Cu-Salz blau, ziemlich löslich (46).

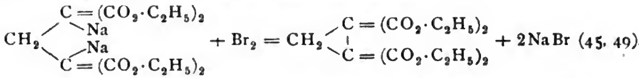
1-1-2-3-Trimethylentetracarbonsäure, $(HOOC)_2:C\left<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot COOH\end{matrix}\right.$. Entsteht aus Malonsäureester und Dibrombernsteinsäureester, indem man zu einer Lösung von 4 Grm. Natrium in etwa 50 Grm. absolutem Alkohol 14 Grm. Malonsäurediäthylester unter Abkühlung hinzugiebt und dann noch eine alkoholische Lösung von 28 Grm. Dibrombernsteinsäureäthylester zufügt (48).

Farblose krystallinische Masse; schmilzt bei 95—100° unter Kohlensäureentwicklung. In Wasser, Aether, Alkohol und Aceton leicht löslich; schwer löslich in Ligroïn, Benzol und Toluol. Bei längerem Erhitzen auf 190—200° liefert sie unter Kohlensäureabspaltung 1-2-3-Trimethylentricarbonsäure.

$Ag_4C_7H_2O_8$. Weisser, amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen plötzlich unter starker Gasentwicklung zersetzt. — Ba-Salz. Gelatinöser Niederschlag. — $Ca\cdot C_7H_2O_8$. In heissem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. —

Aethylester, $C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. Dickes farbloses Oel von angenehmem Geruch; Siedep. 245—247° bei 85 Millim. Druck.

1-1-2-2-Trimethylentetracarbonsäure, . Der Aethylester dieser Säure bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf die Dinatriumverbindung von Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureäther:



Zur Darstellung suspendirt man feingepulvertes trockenes Natriumäthylat in absolutem Aether, fügt die berechnete Menge Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureester hinzu und schüttelt um. Nach dem Esterzusatz erwärmt sich der Aether und das Natriumäthylat löst sich auf, indem sich dafür sofort die Dinatriumverbindung des Esters ausscheidet. Darauf lässt man unter Umschütteln und guter Kühlung Brom hinzutropfen bis zur bleibenden Gelbfärbung. Das Produkt wird im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung mit etwas Natriumthiosulfat entfärbt, gewaschen und verdunstet. Das zurückbleibende farblose Oel krystallisirt alsbald in langen seideglänzenden Nadeln, welche durch Abpressen vom anhaftenden Oel befreit werden können. Besser ist es, den Verdunstungsrückstand der fractionirten Destillation im Vacuum zu unterwerfen. Die Hauptfraction siedet dann bei 185—190° unter 12 Millim. Druck. Dieselbe erstarrt vollständig und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether vollständig gereinigt werden. Ausbeute 40—50 $\frac{0}{0}$ des angewandten Esters. —

Der Trimethylentetracarbonsäureester wird durch wässrig-alkoholische Kalilauge leicht verseift, jedoch lässt sich die freie Säure wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Aether nicht aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung ausziehen. Man dunstet deshalb die angesäuerte Lösung zur Trockne und zieht den trockenen Rückstand sehr häufig mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Säure als krystallinische Masse, die beim Waschen mit wenig trockenem Aether rein weiss wird (49).

Grosse glasglänze Krystalle (aus Wasser bei freiwilligem Verdunsten). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 200° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Beim Erhitzen auf 200—230° wird das Anhydrid der Γ-cis-Trimethylen-1-2-dicarbonsäure gebildet. Kaliumpermanganat wird auch bei mehrtägigem Stehen nicht entfärbt.

In der Lösung des Ammoniumsalzes erzeugen Erdalkalisalze weisse Niederschläge; ebenso Blei- und Silbernitrat. Kupfersulfat giebt nach dem Kochen eine pulverige Fällung. —

Teträthylester, $C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. Schöne Nadeln (aus Aether); Schmp. 43°. Siedepunkt 187° bei 12 Millim. Druck. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich (49).

Tetramethylenverbindungen *).

Tetramethylenbromid, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. Dargestellt aus Tetramethylendiaminchlorhydrat durch Ueberführung in Tetramethylenglykol mittelst Silbernitrit und Erhitzen des so gebildeten Glykols mit rauchender Bromwasserstoffsäure (1). — Flüssig; Siedep. 188—190°.

*) 1) G. Gustavson u. N. Demjanoff, Journ. pr. Chem. (2) 39, pag. 542; Ber. 1889, pag. 489 R. 2) Fairley, Ann. Suppl. 3, pag. 371. 3) A. Ladenburg, Ber. 1883, pag. 1149. 4) E. Lellmann u. E. Würtner, Ann. 228, pag. 229. 5) A. Ladenburg, Ber. 1886, pag. 780. 6) A. Ladenburg, Ber. 1887, pag. 442. 7) F. C. Petersen, Inaugural-Dissertation. Kiel 1888, pag. 20. 8) L. v. Udranszky u. E. Baumann, Ber. 1888, pag. 2744. 9) L. v. Udranszky u. E. Baumann, Ber. 1888, pag. 2938. 10) G. Ciamician u. C. U. Zanetti, Ber. 1889, pag. 1968. 11) L. Brieger, Ptomaïne, Berlin 1885 u. 1886. I, pag. 43; III, pag. 101. 12) H. G. Colman u. W. H. Perkin (jr.), Ber. 1886, pag. 3110. 13) W. H. Perkin (jr.), Ber. 1883, pag. 1793.

Methyltetramethylendibromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Entsteht aus Acetopropylalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, durch Reduction mit Natriumamalgam zu γ-Pentylenglycol und Esterificiren des letzteren mittelst Bromwasserstoffsäure (21). — Schweres, farbloses Oel von starkem unangenehmem Geruch; Siedep. 145—147° bei 150 Millim. Druck. Färbt sich an Licht und Luft dunkel.

Tetramethylendiamin (Putrescin), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Findet sich unter den als Ptomaïne bezeichneten Produkten, welche bei der Fäulniss thierischen Fleisches entstehen (11, 9); ferner wurde es neben Pentamethylendiamin und andern Diaminen aus den Ausscheidungsprodukten eines an Cystinurie leidenden Mannes isolirt (8, 9). Synthetisch entsteht es in Spuren bei der Reduction von Aethylencyanid mit Zinn und Salzsäure (2—4); in grösseren Mengen wird es aus Aethylencyanid durch Reduction nach der LADENBURG'schen Methode mit Natrium und Alkohol erhalten, wobei durch Ammoniakabspaltung stets geringe Mengen von Pyrrolidin als Nebenprodukt entstehen (5—7). Ferner bildet es sich bei der Reduction des aus Pyrrol und Hydroxylamin erhaltenen sogen. Pyrrolhydroxylamins durch Natrium und Alkohol (10).

Darstellung. 5 Grm. Aethylencyanid werden in 300 Grm. absolutem Alkohol gelöst und in einem Kolben, der durch ein T-Rohr mit einem Rückflusskühler verbunden ist, auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt. Durch den weiteren Schenkel des T-Rohrs werden nach und nach 25 Grm. Natrium in kleinen Stücken in der Weise eingetragen, dass erst dann ein neues Natriumstückchen hinzugefügt wird, wenn das vorhergehende verschwunden ist. Während dieser Operation entweichen grosse Mengen Ammoniak; ein Zeichen, dass die Reaction nicht glatt verläuft. Nachdem alles Natrium gelöst ist, lässt man erkalten, verdünnt den Kolbeninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser und destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Mit letzterem geht viel Ammoniak und geringe Mengen Pyrrolidin über. Aus der zurückgebliebenen wässrigen Lösung wird das Tetramethylendiamin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das wässrige Destillat sättigt man genau mit Salzsäure und dampft zur Trockne, wobei das salzsaure Diamin mit etwas Chlorammonium als bräunlich gelbe krystallinische Masse zurückbleibt. Hat man mit einem Ueberschuss von Säure eingedampft, so ist der Rückstand sehr dunkel gefärbt und schmierig. Ausbeute an rohem Chlorhydrat ca. 2 Grm. (ungefähr 20 % der Theorie). Das salzsaure Salz wird alsdann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 85 proc. Alkohol gereinigt, wobei man es in weichen, tafelartigen Krystallen erhält. Zur Darstellung der freien Base destillirt man das Chlorhydrat mit festem gepulverten Natronhydrat und etwas concentrirter Kalilauge aus einer Kupferretorte, entwässert das Destillat durch Kali und fractionirt (7, 5). —

Farblose Krystallmasse; Schmp. 23—24°; Siedep. 158°. Besitzt starken Piperidingeruch, raucht etwas an der Luft und zieht rasch Kohlensäure an. Leicht löslich in Wasser. Bei der trockenen Destillation des salzsauren Salzes entsteht Pyrrolidin (Tetramethylenimin) unter Abspaltung von Salmiak.

$C_4H_8N_2H_4 \cdot 2HCl$. Weiche tafelartige Krystalle (aus 85 proc. Alkohol). — $(C_4H_8N_2H_4 \cdot 2HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. — Au-Doppelsalz. Gelbe Prismen, schwer löslich. — Sulfat. Krystalle, nicht zerfliesslich. — Pikrat. Seideglänzende, dünne, gelbe Nadeln, schwer löslich. In der Lösung des Chlorhydrats erzeugt Jod-Jodkalium einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, Quecksilberchlorid und Kaliumcadmiumjodid keine Fällungen (5).

---

14) M. FREUND u. E. GUDEMAN, Ber. 1888, pag. 2692. 15) W. H. PERKIN, Chem. Soc. J. 1887, pag. 12. 16) W. MARKOWNIKOFF u. A. KRESTOWNIKOFF, Ann. 208, pag. 333. 17) W. H. PERKIN jr., Ber. 1886, pag. 2038. 18) DRESSEL, Ann. 256, pag. 198. 19) W. MARKOWNIKOFF, Journ. russ. chem. Ges. 1890 (1) 279, Ber. 1890, pag. 432 R. 20) W. H. PERKIN (jr.) und M. OBREMSKY, Ber. 1886, pag. 2045. 21) H. G. COLMAN u. W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. Journ. 1888, pag. 185.

Dibenzoyltetramethylendiamin, $C_4H_8(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Seideglänzende Blättchen (beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether); Schmelzpunkt 175—176°. In Wasser unlöslich, fast unlöslich in Aether. In Alkohol schwer, beim Erwärmen leicht löslich. Sublimirt unzersetzt. Es lässt sich selbst aus ganz verdünnten wässrigen Lösungen des Diamins durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ausscheiden. Diese Reaction ist ein sehr werthvolles Reagens zur Abscheidung und Reindarstellung der Diamine aus verdünnten und stark verunreinigten Flüssigkeiten (8, 9).

Tetramethylenimin, Pyrrolidin, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$, s. den Art. »Pyrrol«.

Methyltetramethylen, $\begin{matrix} CH_2-CH\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$. Entsteht sehr wahrscheinlich bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Methyltetramethylendibromid bei Gegenwart von Toluol.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)Br \\ | \\ CH_2\cdot CH_2Br \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_2-CH\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + 2NaBr \;(21).$$

Flüssigkeit; Siedep. 39—42°. Geruch dem der Methankohlenwasserstoffe ähnlich. Wird von sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure nicht absorbirt.

Als Acetyltetramethylen, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$, wird ein bei der Destillation von tetramethylenmonocarbonsaurem Calcium mit Kalk als Nebenprodukt entstehender Körper angesprochen (12). — Oel von campherähnlichem Ketongeruch; Siedep. 136—137°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einem schön krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Körper. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin entstehen ebenfalls Verbindungen. Alkoholisches Kali ist beim Kochen ohne Einwirkung.

Tetramethylenmonocarbonsäure, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot COOH$. Entsteht beim Erhitzen von 1-1-Tetramethylendicarbonsäure auf 210° unter Entwicklung von Kohlensäure (13). — Flüssig; Siedep. 193—195°. In Wasser schwer löslich; leicht löslich in Alkohol und Aether.

$Ag\cdot C_5H_7O_2$. Niederschlag. — $Ca\cdot(C_5H_7O_2)_2$ (bei 130°). In Wasser äusserst leicht löslich. Krystallisirt über Schwefelsäure im Vacuum in Nadeln.

Tetramethylencarbonsäureäthylester, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot COO\cdot C_2H_5$. Aus dem Silbersalz der Säure durch Jodmethyl und aus der Lösung der Säure in absolutem Alkohol durch Einleiten von Salzsäuregas (14, 15). — Oel; Siedep. 159—162° (148—155°).

Tetramethylencarbonsäurechlorid, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot Cl$. Aus Säure und PCl_3. — Stark rauchende Flüssigkeit; Siedep. 142—143° (14).

Tetramethylencarbonsäureanhydrid, $\left(CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\right)_2O$. Aus dem Chlorid und dem Na-Salz der Säure. — Flüssig; Siedep. 160° (14).

Tetramethylencarbonsäureamid, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot NH_2$. Aus dem Ammoniaksalz der Säure durch 7—8 stündiges Erhitzen auf 230—250°. — Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 138°. Siedep. ca. 240°. Sublimirbar. In Wasser, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich (14).

Tetramethylencarbonanilid, $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Aus dem Amid durch Kochen mit Anilin unter Rückfluss. — Spitze Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 111°. In kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löslich (14).

Tetramethylencarbonsäurenitril, $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CH\cdot CN$. Aus dem Amid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Siedep. 150° (uncorr.).

Tetramethylenmethylamin (Tetramethylenylamin), isomer mit Piperidin. $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. Aus dem vorhergehenden Nitril durch Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung (14). — Stark basisch riechendes Oel. Siedep. 82—83°. Reagirt stark alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an. — $C_5H_{11}N\cdot HCl$. Wird in schönen Krystallen aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether erhalten. Schmilzt unter Zersetzung bei 234—236°. — $(C_5H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Schwer lösliche Krystalle.

Tetramethylenylharnstoff, $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Aus dem Chlorhydrat des vorhergehenden Amins mittelst Kaliumcyanat. — Schuppige Nadeln (aus heissem Alkohol); Schmp. 116°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

Tetramethylenylthioharnstoff, $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Aus salzsaurem Amin und Rhodanammonium. — Feine Nadeln (aus Wasser oder Alkohol); Schmelzpunkt 67—68° (14).

1-1-Tetramethylendicarbonsäure, $CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>C(CO_2H)_2$. Bildet sich beim Zusammenbringen eines Gemisches von 20 Grm. Malonsäureester und 25 Grm. Trimethylenbromid mit der Lösung von 5·8 Grm. Natrium in 60 Grm. absolutem Alkohol (13):

$$CH_2<{CH_2Br \atop CH_2Br} + {Na \atop Na}>C<{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} = CH_2<{CH_2 \atop CH_2}>C<{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} + 2NaBr.$$

Aus dem Ester wird die freie Säure sehr leicht durch Verseifung erhalten in Gestalt einer krystallinischen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse. Aus Benzol oder Aether krystallisirt sie beim Verdunsten in glänzenden Prismen; Schmelzpunkt 154—155° unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Tetramethylenmonocarbonsäure. In Chloroform und Ligroïn fast unlöslich, leicht löslich in Aether und Benzol.

NH_3-Salz. Nadeln. — $Ag_2C_6H_6O_4$. In kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. — Diäthylester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Farbloses, nach Kampher riechendes Oel; Siedepunkt 223—225°.

1-2-Tetramethylendicarbonsäure, $\begin{array}{l} CH_2 - CH - CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH - CO_2H \end{array}$. Entsteht aus 1-1-2-2-Tetramethylentetracarbonsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, besser durch 2tägiges Erhitzen derselben in mässig concentrirter wässriger Lösung auf 180—200° (17). —

Aus ihrer wässrigen Lösung scheidet sie sich im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen, federähnlichen Krystallen ab; Schmp. 130°. In Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, schwerer in Ligroïn und Benzol. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure.

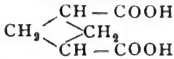
$Ag_2\cdot C_6H_6O_4$. Niederschlag. — Ba-Salz. Gut ausgebildete, sechsseitige, durchsichtige Tafeln, in kaltem und in heissem Wasser schwer löslich.

Diäthylester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Schwach riechende, farblose Flüssigkeit; Siedep. 238—242°.

1-2-Tetramethylendicarbonsäureanhydrid, $\begin{array}{l} CH_2 - CH - CO \diagdown \\ | \qquad\quad | \qquad\qquad O. \\ CH_2 - CH - CO \diagup \end{array}$

Bildet sich beim Erhitzen der 1-2-Dicarbonsäure auf 300° (17). — Krystalle. Schmp. 76—78°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein, rascher beim Kochen.

Beim Erhitzen mit Resorcin entsteht eine röthliche Schmelze, welche in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, Fluoresceïnreaction zeigt (17). Dasselbe Anhydrid entsteht vielleicht auch aus der 1-3-Tetramethylendicarbonsäure (19).

1-3-Tetramethylendicarbonsäure (Tetrylendicarbonsäure, Homoïtakonsäure), . Die Ester entstehen in geringer Menge bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureäthylester oder von Natriummethylat auf α-Chlorpropionsäuremethylester. Daneben bildet sich Aethylmilchsäureester (16). —

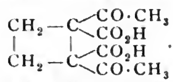
Farblose, rhombische Prismen; Schmp. 170—171°. Sublimirt bei etwas höherer Temperatur in feinen Nadeln. Leichter löslich in heissem als in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Brom wirkt auf die wässrige Lösung der Säure nicht ein, ebenso nicht in Chloroform- und Essigsäurelösung. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt unter Bildung von Bromwasserstoff und Kohlensäure. Natriumamalgam wirkt nicht ein.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der 1-3-Dicarbonsäure und darauf folgende Destillation des Produktes entsteht wahrscheinlich das Anhydrid der isomeren 1-2-Dicarbonsäure (19).

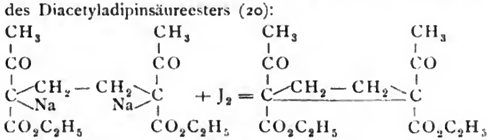
Na-Salz. Syrup. — $Ag_2C_6H_6O_4$. Niederschlag. — Mg-Salz. Strahlig, krystallinisch. — Ca- und Zn-Salz. Glasartige Massen. — $Pb \cdot C_6H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln, die einmal ausgeschieden, sich nur nach längerem Kochen lösen.

Dimethylester, $C_6H_6O_4(CH_3)_2$. Siedep. 220°.

Diäthylester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Siedep. 230° (uncorr.) (16).

1-2-Diacetyltetramethylen-1-2-dicarbonsäure, .

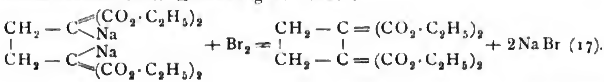
Entsteht als Aethylester bei der Einwirkung von Jod auf die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureesters (20):



Der als gelbliches Oel erhaltene Diäthylester wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

Die freie Säure bildet perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser) mit 2 Mol. Krystallwasser, welches langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 80° fortgeht. Schmp. 210° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines unangenehm riechenden Oels. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroïn, Chloroform und kaltem Wasser

1-1-2-2-Tetramethylentetracarbonsäure, $\begin{array}{l} CH_2 - C(CO_2H)_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CH_2 - C(CO_2H)_2 \end{array}$. Entsteht in Form seines Tetraäthylesters aus der Dinatriumverbindung des Butan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureesters durch Einwirkung von Brom:



Die durch Verseifung des Esters erhaltene und durch das Bleisalz gereinigte Säure bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche unter Kohlensäureentwicklung bei 145—150° schmilzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie glatt in 2 Mol. Kohlensäure und 1-2-Tetramethylendicarbonsäure.

Der rohe Aethylester bildet einen farblosen Syrup.

1-1-3-3-Tetramethylentetracarbonsäure, $CH_2\left\langle\begin{array}{l} C=(CO_2H)_2 \\ \quad >CH_2 \\ C=(CO_2H)_2 \end{array}\right.$. Der Aethylester dieser Säure bildet sich bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Dinatrium-Dicarboxylglutarsäureester:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} C\begin{array}{l}=(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ -Na\end{array} \\ C\begin{array}{l}-Na \\ =(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{array}\end{array}\right. + \begin{array}{l}J\\J\end{array}\!\!>CH_2 = CH_2\left\langle\begin{array}{l} C=(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \quad >CH_2 \\ C=(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array}\right. + 2NaJ \quad (18).$$

Der Teträthylester bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, im Vacuum bei 15 Millim. Druck nicht ohne Zersetzung bei 220—250° siedend.

Die freie Säure wurde aus ihrem Ester bisher nur als Syrup erhalten. Die daraus durch Kohlensäureabspaltung gewonnene Dicarbonsäure konnte noch nicht mit der 1-3-Tetramethylendicarbonsäure identificirt werden.

Ditetramethylenketon, $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \qquad\quad CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_2-CH-CO-CH\;-CH_2 \end{array}$, entsteht aus tetramethylenmonocarbonsaurem Kalk bei der trockenen Destillation mit Kalk, indem als Nebenprodukt Aethylen und Acetyltetramethylen (?) gebildet werden (12). — Farbloses, stark nach Pfeffermünz riechendes Oel, Siedep. 204—205°. Verbindet sich ziemlich leicht mit Natriumbisulfit zu einer schön krystallisirenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Verbindung, welche durch Säuren momentan zersetzt wird. Liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Condensationsprodukte. Brom wirkt leicht ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Pentamethylenverbindungen. *)

Pentamethylenbromid, $CH_2Br\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2Br$. Aus Pentamethylenglykol beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (1). — Flüssig. Siedep. 204—206°.

---

*) 1) C. GUSTAVSON und N. DEMJANOFF, Journ. pr. Chem. (2) 39, pag. 542; Ber. 1888, pag. 489 R. 2) A. LADENBURG, Ber. 1883, pag. 1149. 3) A. LADENBURG, Ber. 1886, pag. 780. 4) A. LADENBURG, Ber. 1886, pag. 2585. 5) A. LADENBURG, Ber. 1887, pag. 2216. 6) L. VON UDRANSZKY u. E. BAUMANN, Ber. 1888, pag. 2744. 7) A. P. N. FRANCHIMONT und E. A. KLOBBIE, Rec. trav. chim. 7, pag. 343; Ber. 1889, pag. 295. 8) BRIEGER, Ptomaïne, Berlin 1885. 9) BOCKLISCH, Ber. 1885, pag. 1922. 10) A. LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2956. 11) O. BOCKLISCH, Ber. 1887, pag. 1445. 12) A. LADENBURG, Ber. 1885, pag. 3100. 13) W. H. PERKIN jr., Ber. 1885, pag. 3246. 14) A. HANTZSCH, Ber. 1887, pag. 2780; Ber. 1889, pag. 1238. 15) C. HOFFMANN, Ber. 1889, pag. 1263. 16) A. HANTZSCH, Ber. 1888, pag. 2421. 17) A. HANTZSCH, Ber. 1889, pag. 2841. 18) Th. ZINCKE u. FR. KÜSTER, Ber. 1888, pag. 2719. 19) Th. ZINCKE u. FR. KÜSTER, Ber. 1889, pag. 486. 20) Th. ZINCKE u. FR. KÜSTER, Ber. 1890, pag. 812. 21) TH. ZINCKE u. FR. KÜSTER, Ber. 1890, pag. 2200. 22) A. HANTZSCH, Ber. 1889, pag. 2827. 23) W. H. INCE, Ber. 1890, pag. 1478. 24) A. HANTZSCH, Ber. 1890, pag. 1483. 25) H. G. COLMAN u. W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1888, pag. 185. 26) P. C. FREER u. W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1888, pag. 202. 27) W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1889, pag. 698 u. 732. 28) W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1890, pag. 204. 29) T. RHYMER MARSHALL u. W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1890, pag. 241. 30) F. ST. KIPPING u. W. H. PERKIN (jr.), Chem. Soc. J. 1890, pag. 304.

Methylpentamethylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Entsteht aus δ-Hexylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (26). — Flüssig. Siedep. 153—154° bei 100 Millim. Druck.

ω-Phenylpentamethylendibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Wird aus ω-Phenylpentamethylenglykol am besten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung dargestellt, indem man das PCl_5 nach und nach in kleinen Quantitäten hinzufügt (30). —

Dickes, fast farbloses Oel von süsslichem Geruch. Leicht löslich in Aether, wenig in Alkohol, scheinbar unlöslich in Wasser und concentrirter Bromwasserstoffsäure. Bei der Destillation über Kalk enstehen geringe Mengen eines farblosen, in Tafeln krystallisirenden Körpers mit Naphtalingeruch.

Pentamethylenglykol, $CH_2OH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2OH$. Entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf salzsaures Pentamethylendiamin (1). — Dickflüssiges Oel; siedet unzersetzt bei 260°. (Siedep. 162° bei 31 Millim. Druck). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° bildet sich Pentamethylenbromid.

ω-Phenylpentamethylenglykol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Entsteht durch Reduction von Benzoylbutylalkohol mit Natriumamalgam in wässriger Lösung (30). —

Durchsichtige, concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. 54°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol und Essigäther; schwer löslich in heissem Ligroïn. In heissem und kaltem Wasser mässig löslich. Scheint bei der Destillation ein inneres Anhydrid zu bilden.

Pentamethylendiamin, $NH_2(CH_2)_5NH_2$. Findet sich als Cadaverin in den aus Leichen isolirten Ptomaïnen (8), sowie bei der Fäulniss von Fischfleisch (9). Ferner ist es neben anderen Diaminen aus den Ausscheidungsprodukten eines an Cystinurie leidenden Mannes isolirt worden. Es entsteht synthetisch in geringer Menge bei der Reduction von Trimethylencyanid in ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure (2), in guter Ausbeute bei der Reduction desselben mit Natrium in siedender, absolut-alkoholischer Lösung, wobei in geringer Menge Piperidin gebildet wird (10).

Zur Darstellung trägt man in die ziemlich concentrirte, am Rückflusskühler siedende Lösung von Trimethylencyanid in absolutem Alkohol Natriumstücke möglichst rasch ein (etwa das 3fache der theoretisch nöthigen Menge), zersetzt nach vollständigem Verschwinden des Natriums das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser und destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Mit demselben geht Ammoniak und etwas Piperidin über. Aus dem Rückstande wird das Pentamethylendiamin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt und die Lösung zur Trockne gedampft, wobei das Chlorhydrat als farblose, krystallinische Masse nahezu rein zurückbleibt. Durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten. Die aus dem festen Chlorhydrat durch concentrirte Kalilauge unter Zusatz von festem Kali ausgeschiedene Base wird abgehoben, über Kali getrocknet und destillirt (10, 3).

Farblose syrupöse Flüssigkeit von ausgesprochenem Piperidin- und Spermageruch; Siedep. 178—179°. Spec. Gew. = 0·9174 bei 0°/4°. Raucht an der Luft und zieht dabei Kohlensäure und Wasser an. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht löslich. Das Chlorhydrat spaltet sich bei der trockenen Destillation in Chlorammonium und salzsaures Piperidin (12, 4).

Magnetische Rotation s. (27).

$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Prismen, mässig schwer löslich. — Au-Salz. In Wasser leicht lösliche Prismen. — $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$. Fällt aus wässriger Lösung bei

Anwendung von 4 Mol. Quecksilberchlorid auf 1 Mol. Chlorhydrat. $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$. Aus alkoholischer oder wässriger Lösung durch grösseren Ueberschuss von Quecksilberchlorid. Schmp. 216° (4, 5, 11). — Pikrat leicht löslich. — Perjodid. Fast schwarze Krystalle (aus Alkohol).

Diacetylpentamethylendiamin, $(CH_2)_5(NH \cdot C_2H_3O)_2$. Aus Pentamethylendiamin und Essigsäureanhydrid. Kleine, weisse Nädelchen (aus Alkohol); Siedep. oberhalb 360° (10).

Dibenzoylpentamethylendiamin, $(CH_2)_5(NH \cdot C_7H_5O)_2$. Aus wässrigen Lösungen der Base durch Benzoylchlorid und Natronlauge (6). — Nadeln oder Blättchen (aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser); Schmp. 130°. In Alkohol leicht, in Aether schwieriger, in Wasser nicht löslich. Wird erst bei langem Kochen mit concentrirter Salzsäure gespalten.

Pentamethylendiurethan, $(CH_2)_5\left(N{<}{H \atop COOCH_3}\right)_2$. Aus Pentamethylendiamin und Kohlensäuremethylester (7). — Schmp. 140°. Löst sich in wirklicher Salpetersäure auf unter Bildung eines

Dinitroproduktes, $(CH_2)_5\left(N{<}{NO_2 \atop COOCH_3}\right)_2$, welches beim Eingiessen der Lösung in Wasser ausfällt. — Prismen (aus Alkohol oder Aether); Schmp. 37°.

Pentamethylendinitramin, $(CH_2)_5\left(N{<}{H \atop NO_2}\right)_2$. Aus dem vorhergehenden Dinitroprodukt durch Ammoniak (7). — In Wasser und Alkohol leicht, in Aether ziemlich, in Chloroform wenig löslich.

Methylpentamethylen, $C_6H_{12} = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad CH \cdot CH_3 \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}$. Ensteht sehr wahrscheinlich bei der Einwirkung von Natrium auf Methylpentamethylendibromid in siedender Toluollösung:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2Br \\ | \\ CH_2-CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad CH \cdot CH_3 \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix} + 2NaBr.$$

(26). — Flüssig. Siedep. 70—71°. Selbst bei mehrwöchentlichem Stehen verbindet es sich nicht mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.

1-2-Methyläthylpentamethylen, $\begin{matrix} CH_3-CH \text{———————} CH \cdot CH_2 \cdot CH_3. \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$

Entsteht aus dem Jodid des 2-Methylpentamethylen-1-methylcarbinols durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor (29). Bei 124° siedende Flüssigkeit. Wird von Brom nur schwierig angegriffen. Beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·16) tritt rasch vollständige Oxydation ein.

2-Methylpentamethylen-1-carbonsäure,

$$C_6H_{11} \cdot CO_2H = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH \cdot CH_3 \\ \qquad | \\ \diagdown CH_2-CH \cdot COOH \end{matrix}$$

Beim Erhitzen von 2-Methylpentamethylen-1-1-dicarbonsäure um einige Grade über ihren Schmelzpunkt, sowie bei der Verseifung von 1-Acetyl-2-methylpentamethylen-1 carbonsäureäthylester neben Methylpentamethylenmethylketon (25). — Dickes, farbloses Oel von unangenehmem penetrantem Geruch, der an Valeriansäure erinnert. Siedep. 219·5—220·5°. Brom wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen auf 110° unter Zersetzung und Entwicklung von viel Bromwasserstoff. Spec. Gew. = 1·02054 bei 15°/15°. Magnetische Rotation s. (25).

Sie ist eine schwache Säure. Die Lösung des Ammoniaksalzes dunstet über Schwefelsäure das Ammoniak ab. — $Ag \cdot C_7H_{11}O_2$. Weisser, amorpher Niederschlag. — Ba-Salz. Syrup.

1-Acetyl-2-methylpentamethylen-1-carbonsäureäthylester,

$C_{11}H_{18}O_3 = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH \cdot CH_3 \\ \qquad | \quad \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown CH_2-C \diagdown CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. Bildet sich bei der Einwirkung

von Natriumacetessigester auf Methyltetramethylenbromid (25). — Dickes, farbloses Oel von starkem, nicht unangenehmem Geruch; Siedep. 237—238°. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstehen 2-Methylpentamethylen-1-carbonsäure, $C_5H_8{<}^{CH_3}_{COOH}$, und 2-Methylpentamethylenmethylketon, $C_5H_8{<}^{CH_3}_{CO\cdot CH_3}$.

2-Methylpentamethylen-1-methylketon,

$$C_8H_{14}O = CH_2{<}^{CH_2 - CH\cdot CH_3}_{CH_2 - CH\cdot CO\cdot CH_3}.$$

Bildet sich neben 2-Methylpentamethylen-1-carbonsäure bei der Verseifung von 1-Acetyl-2-methylpentamethylen-1-carbonsäureäthylester (25). — Farbloses Oel von intensivem Pfeffermünzgeruch; Siedep. 170—171°. Spec. Gew. = 0·9222 bei 4°/4°. Magnetische Rotation s. (25).

2-Methylpentamethylen-1-methylcarbinol,

$$C_8H_{16}O = \begin{array}{l} CH_3 - CH \text{———} CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \\ \quad\;\; CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Bildet sich bei der Reduction von 2-Methyldehydropentamethylen-1-methylketon mit Natrium in ätherischer, über Wasser geschichteter Lösung (29). — Farblose, mässig bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 180°. Geruch nach Menthol. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch etwas löslich in Wasser. Bei der obigen Darstellungsweise entsteht als Nebenprodukt ein dickes Oel, welches unter 50 Millim. Druck bei 250—255° siedet. Dasselbe scheint ein Condensationsprodukt von 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Carbinol zu sein:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{=====} C - C(OH) - C(OH) - CH \text{———} CH\cdot CH_3 \\ \quad\; CH_2 - CH_2 - CH_2CH_3 \quad CH_3 \quad CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Acetat, $C_6H_{11}\cdot CH(O\cdot C_2H_3O)\cdot CH_3$. Angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Jodid, $C_6H_{11}\cdot CHJ\cdot CH_3$. Durch Kochen des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure (spec Gew. 1·96). — Farbloses, schweres Oel, welches bei 90 Millim. Druck bei 155—160° unter geringer Zersetzung siedet.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht 1-2-Methyläthylpentamethylen.

2-Methylpentamethylen-1-1-dicarbonsäure,

$$C_6H_{10}(CO_2H)_2 = CH_2{<}^{CH_2 - CH\cdot CH_3}_{CH_2 - C(CO_2H)_2}.$$

Entsteht als Diäthylester bei der Einwirkung von Methyltetramethylenbromid auf Natriummalonsäurediäthylester:

$$2CHNa(COO\cdot C_2H_5)_2 + CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$$
$$= CH_2{<}^{CH_2 - CH\cdot CH_3}_{CH_2 - C(COO\cdot C_2H_5)_2} + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr \ (25).$$

Die aus dem Diäthylester durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhaltene freie Säure krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen Prismen, welche bei 173—175° unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser.

$Ag_2\cdot C_8H_{10}O_4$. Farbloser Niederschlag.

Diäthylester, $C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Dickes, farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch; Siedep. 243—244°.

1-2-Pentamethylendicarbonsäure, $CH_2{<}^{CH_2 - CH\cdot CO_2H}_{CH_2 - CH\cdot CO_2H}$. Entsteht

aus 1-1-2-2-Pentamethylentetracarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen auf 200—220°. Die Tetracarbonsäure, welche noch nicht rein dargestellt und analysirt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Dinatrium-Pentan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureester:

$$CH_2\begin{cases}CH_2-C\begin{matrix}(COO\cdot C_2H_5)_2\\ Na\end{matrix}\\ CH_2-C\begin{matrix}Na\\ (COO\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\end{cases} + Br_2 = CH_2\begin{cases}CH_2-C=(COO\cdot C_2H_5)_2\\ \quad\quad\ |\\ CH_2-C=(COO\cdot C_2H_5)_2\end{cases}$$

$$+\ 2NaBr\ (13).$$

Krystallisirt aus Wasser in farblosen, warzenähnlichen Massen; Schmp. 159 bis 160°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. In kleinen Quantitäten fast ohne Zersetzung destillirbar.

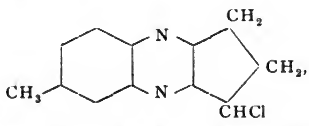
$Ag_2\cdot C_7H_8O_4$. Schwer löslicher Niederschlag.

1-2-Pentamethylendicarbonsäureanhydrid, $CH_2\begin{cases}CH_2-CH-CO\\ \quad\quad\ \ |\\ CH_2-CH-CO\end{cases}O$.

Bei längerem Erhitzen der Dicarbonsäure auf 300°. Krystalle; Schmp. 64—67°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol; schwerer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoft. In der Kälte löst es sich nur langsam in kohlensaurem Natron und verdünntem Ammoniak, rascher beim Erwärmen. Giebt, mit Resorcin und Schwefelsäure erwärmt, durch Ammoniak Fluoresceïnreaction (13).

3-Chlor-1-2-diketopentamethylen, $C_5H_5ClO_2 = \begin{matrix} & CH_2 & \\ CO & & CH_2\\ | & & |\\ CO & \text{——} & CHCl\end{matrix}$. Bildet sich aus der 2-3-Diketo-4-chlorpentamethylen-1-carbonsäure durch freiwillige Kohlensäureabspaltung beim Freimachen derselben aus ihren Salzen (14).

Sehr zersetzliches, weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches nur aus Aether in winzigen Nädelchen erhalten werden kann. Schmilzt bei 96—97° unter vollständiger Verkohlung. Geruchlos, nicht flüchtig. In Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht, in Aether mässig löslich. Die alkoholische und die wässrige Lösung verschmieren sehr leicht. Brom wirkt in wässriger oder Schwefelkohlenstofflösung nicht ein, in ätherischer Lösung nur unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Mit Phenylhydrazin entsteht ein amorphes Dihydrazid und mit Hydroxylamin ein gelbes Oxim. Einwirkung von o-Toluylendiamin liefert ein Azin:

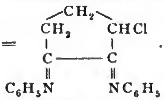


welches in Form seines Chlorhydrates isolirt wurde. Braunrothe, undeutlich krystallinische Fällung. Nach dem Trocknen eine grün schillernde Masse.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, besser von Ammoniumacetat auf die Natriumverbindung des Diketons entsteht β-Chlorpyridin, C_5H_4ClN, indem sich das N-Atom zwischen die beiden Carbonyle einschiebt (22). Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung des Natriumsalzes, so bildet sich α-Thiophenaldehyd (22). Amine spalten den Kern nicht, sondern liefern Condensationsprodukte.

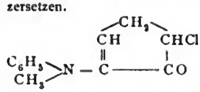
Das 3-Chlor-1-2-diketopentamethylen scheint in wässriger oder alkalischer Lösung unter Sprengung des fünfgliedrigen Ringes als chlorirte γ-Aldehydobuttersäure, $CH_2<\begin{matrix}CHCl-COOH\\CH_2-CHO\end{matrix}$, zu bestehen, welche bei der Abscheidung aus der Lösung sich wieder in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt (24).

$NaC_5H_4ClO_2 + 3H_2O$. Intensiv gelbe Blättchen. Reagirt neutral. Bei 120° wasserfrei. In Wasser leicht, in Natron sehr schwer löslich. Es entsteht auch direkt aus Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirtem Natron auf nahezu 100°. — K- und NH_4-Salz ähnlich, leichter löslich. — Quecksilberoxydsalz giebt einen beständigen, weissen Niederschlag; Kupferoxydsalz einen zeisiggrünen, mikrokrystallinischen; Silbernitrat eine gelbe, sich rasch schwärzende und Quecksilberoxydulsalze sogleich eine schwarze Fällung.

Dianilid, $C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2 =$ . Aus essigsaurer Anilinlösung und dem Natronsalz des Diketons (23). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver; bräunt sich gegen 120°. schmilzt unter Zersetzung bei 129°. In den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, löslich. Färbt sich an der Luft allmählich roth.

Chlorhydrat, $C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2HCl$. Dunkelrothe Blätter (aus Alkohol); Schmp. 142° unter Zersetzung. — Sulfat. Rothviolett.

Di-p-Toluidid, $C_5H_5Cl(NC_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Aether); Schmp. 135°. — Das Diacetat des Toluidids, $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2 \cdot (C_2H_4O_2)_2$, bildet haarförmige, hellrothe Krystalle; Schmp. 160°. — Chlorhydrat, $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2HCl$. Rothviolette Krystalle, welche sich gegen 130° zersetzen.

Methylanilid, $C_{12}H_{12}ClON =$ . Gelbe Krystalle; Schmp. 126—127°. Salze leicht löslich. Nur das Platindoppelsalz fällt direkt aus.

Auch die Amine der Fettreihe reagiren mit dem Diketon, liefern jedoch viel unbeständigere Produkte (23).

2-Monochlor-1-3-diketopentamethylen, $\begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}>CHCl$. Aus 2-Dichlor-1-3-diketopentamethylen durch Reduction mit Zinkstaub in wässriger Lösung, in besserer Ausbeute durch trockene Destillation von ε-Chlor-α-δ-diketoamenylcarbonsäure (14). — Nadeln; Schmp. 137°. In kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und den üblichen Solventien leicht löslich. Geruch eigenartig süsslich, entfernt phenolartig, desgleichen der Geschmack süsslich brennend. Gegen Lakmus fast neutral.

Die Salze sind denen des 2-Dichlor-1-3-diketopentamethylens sehr ähnlich. Gegen Alkalien ist es etwas beständiger als letzteres. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazon.

2-Dichlor-1-3-diketopentamethylen, $\begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}>CCl_2$, entsteht beim Destilliren von ε-Dichlor-α-δ-diketoamenylcarbonsäure (14). — Farblose Nadeln; Schmp. 118—119°. Sublimirt leicht; nicht unzersetzt destillirbar. Geruch eigenartig süsslich, entfernt phenolartig, Geschmack brennend süsslich. In kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Gegen Lakmus fast neutral. Ueberschüssiges Alkali, sowie Barythydrat zersetzen es beim Erwärmen vollständig unter Bildung humusartiger Substanzen.

Sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure, Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Chromsäure. Kaliumpermanganat verbrennt es vollständig. Bei der Reduction mit Zinkstaub bildet sich Monochlordiketopentamethylen.

Ammoniaksalz. Stachelige Krystallaggregate, die sich leicht bräunen. Mit Ag-, Pb-, Hg_2O- und HgO-Salzen entstehen weisse, mit Kupfersalzen saftgrüne Fällungen. Eisenchlorid erzeugt eine tiefrothe Färbung. Mit kalter, concentrirter Natronlauge bildet sich ein ungefärbtes, in Wasser leicht, im Ueberschuss des Natrons schwer lösliches Natriumsalz; beim Erwärmen tritt vollständige Zerstörung ein.

Dihydrazon, $C_5H_4Cl_2(N_2HC_6H_5)_2$. Anfangs fast weisser, beim Absaugen und Trocknen ziegelroth werdender, krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnter, wässriger Lösung des Diketons entsteht es in Nadeln. Beginnt gegen 84° unter Bräunung zu schmelzen.

Di-Paratoluidid, $C_{19}H_{18}Cl_2N_2 = C_7H_7\cdot N = C \langle {}^{CCl_2}_{CH_2 - CH_2} \rangle C = N\cdot C_7H_7$. Aus der wässrigen Lösung des Diketons durch die Lösung von p-Toluidin in überschüssiger Essigsäure (23). — In Aether fast unlösliches, gelbes Pulver.

Acetat des p-Toluidids, $C_{19}H_{18}Cl_2N_2\cdot C_2H_4O_2$. Krystalle, welche unter Zersetzung gegen 150° schmelzen.

Auch mit Anilin liefert das Diketon ein Condensationsprodukt.

Das 2-Dichlor-1-3-diketopentamethylen scheint in wässriger Lösung als offene Ketonsäure, $\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - CO - CHCl_2 \end{array}$, zu existiren (24).

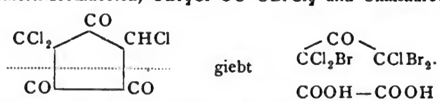
Bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf das Diketon entsteht

2-Dichlor-4-brom-1-3-diketopentamethylen, $\begin{array}{l} CHBr - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \rangle CCl_2 + H_2O$ (14).

Glänzende Nadeln (aus warmem Wasser); Schmp. gegen 67°.

2-5-Trichlor-1-3-4-triketopentamethylen, $C_5HCl_3O_3 = \begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \quad CHCl \\ | \qquad | \\ CO - CO \end{array}$.

Entsteht aus 2-5-Trichlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure durch Oxydation mit freiem Chlor oder Brom, sowie direkt aus chloranilsaurem Kali durch Einwirkung einer chlorhaltigen Hypochloritlösung. Die Reinigung geschieht mittelst des gut krystallisirenden Ammonsalzes (16). — Undeutlich krystallinische Masse, die an der Luft rasch zerfliesst. Geruchlos, von stark saurer Reaction und Geschmack; Schmp. 125°. Gegen concentrirte Schwefelsäure auch beim Erhitzen beständig. Dagegen ist es gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich, so dass es nicht in Krokonsäure oder Leukonsäure übergeführt werden konnte. Ferridcyankalium (2 Mol.) in alkalischer Lösung liefert nur Oxalsäure. Brom spaltet in Trichlortribromaceton, $CBr_2Cl\cdot CO\cdot CBrCl_2$ und Oxalsäure:



Bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird symmetrisches Tetrachloraceton, $CHCl_2\cdot CO\cdot CHCl_2$, gebildet.

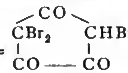
Ammoniumsalz, $\begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \quad CCl\cdot NH_4 \\ | \qquad | \\ CO - CO \end{array}$ oder $\begin{array}{c} C(ONH_4) \\ CCl_2 \quad CCl \\ | \qquad | \\ CO - CO \end{array}$. Schwach gelb-

liche Prismen (aus Alkohol); Schmp. 207° unter Zersetzung Reagirt neutral, sehr leicht löslich. Geschmack ekelhaft bitter. Auch die übrigen Salze sind leicht löslich. Aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht Chlorsilber ab. Concentrirte Alkalien zerlegen das Keton in Chlorid und Oxalat.

Monoxim, $C_5HCl_3O_2(NOH)$. Aus dem Ammonsalz mit Hydroxylaminchlorhydrat. — Gestreifte Tafeln mit rhombischem Querschnitt; Schmp. 123—125°. — Mit überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht ein nicht erstarrendes Oxim mit vielleicht 3 Oximidogruppen. —

Trihydrazon, $C_5HCl_3(N_2H\cdot C_6H_5)_3$. Krystallinisch. —

o-Toluylendiamin liefert ein in gelben Nädelchen langsam sich ausscheidendes Azin.

2·5-Tribrom-1-3-4-triketopentamethylen, $C_5HBr_3O_3$ =  .

Bildet sich aus Bromanilsäurebromid, oder einfacher direkt aus bromanilsaurem Salz, indem man mit einer stark rothen Lösung von Brom in Kalilauge bis zur Entfärbung versetzt (16). — Schöne Tafeln, welche bei 191° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. In Wasser etwas schwerer löslich und leichter krystallisirbar als das analoge Chlorderivat. In allen übrigen Eigenschaften gleicht es demselben. Beim Versetzen mit Brom und Wasser entsteht rasch und quantitativ Hexabromaceton, $CBr_3\cdot CO\cdot CBr_3$ (Schmp. 110°) und Oxalsäure.

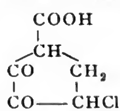
Ammoniumsalz, $C_5(NH_4)Br_3O_3$. Das einzige gut krystallisirende Salz. Nadeln (bei rascher Abkühlung) oder wasserhaltige, glänzende Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Schmp. 183—184°.

Dioxydiketopentamethylencarbonsäure, $C_6H_6O_6$. Das Baryumsalz dieser Säure, $C_6H_2Ba_2O_6 + 4H_2O$, entsteht beim Erwärmen von Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure mit Barytwasser als hellgelber Niederschlag (14). Es verliert bei 150° sein Krystallwasser. Beim Uebergiessen desselben mit Essigsäure braust es lebhaft auf, indem das Baryumsalz des

Dioxydiketopentamethylens, $C_5H_4BaO_4$, gebildet wird. Das Salz verliert bei 150° 3 Mol. Wasser und scheint dann noch $\frac{1}{2}$ Mol. zu enthalten. — Amorphes, farbloses, fast unlösliches Pulver.

Das freie Dioxydiketopentamethylen bildet ein zähes, sehr zersetzliches Oel von saurer Reaction. In Wasser leicht löslich; reducirt Silbernitratlösung sehr energisch und giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazinderivat (14).

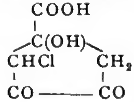
2·3-Diketo-4-chlorpentamethylen-1-carbonsäure,

$C_6H_5ClO_4$ = 

Entsteht in Form ihres Dinatriumsalzes beim Erwärmen von Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure mit concentrirter Natronlauge (14). — Beim Versuch, die Säure aus ihren Salzen frei zu machen, zerfällt sie spontan in Kohlensäure und Chlordiketopentamethylen.

$Na_2\cdot C_6H_3ClO_4 + 6H_2O$. Kanariengelbe Krystallnadeln. Reagirt neutral. Verliert bei 120° 5 Mol. Wasser. Die Lösung wird beim Erwärmen zersetzt. Bildet ein Hydrazinderivat. Mit der kalt bereiteten Lösung geben viele Metallsalze intensiv gefärbte Fällungen. Dabei treten starke Reductionserscheinungen auf; so bei der Fällung mit Silbersalz und mit Mercuronitrat.

2-Chlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure,

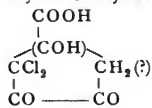
$C_6H_5ClO_5$ = 

Bildet sich aus 2-5-Trichlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure bei der Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (17).

Farblose, mikroskopische Nädelchen; Schmp. 174° unter Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure scheint zu Monochlordiacetylglyoxylsäure, $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2Cl$, umzulagern. Brom liefert beim Erwärmen in wässriger Lösung Kohlensäure, Oxalsäure und Chlorpentabromaceton.

$(NH_4)_2C_6H_3ClO_5$. Kurze, dicke Prismen, aus Wasser, in dem es leicht löslich ist. In feuchtem Zustande bräunt es sich leicht. Zersetzt sich gegen 140°. — Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulnitrat erzeugen in neutraler Lösung Fällungen. Mit salzsaurem o-Toluylendiamin entsteht ein gelbliches Azin, mit Phenylhydrazinacetat ein langsam erstarrendes Hydrazon.

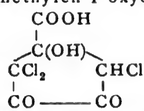
2-Dichlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure,

$C_6H_4Cl_2O_5$ = 

Entsteht bei der Reduction von 2-5-Tetrachlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäurehydrat mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (17). — Syrup. Concentrirte Natronlauge liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur viel Oxalsäure.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich bei 232°.

2-5-Trichlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure,

$C_6H_3Cl_3O_5$ = 

Entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumhypochlorit auf 1 Mol. chloranilsaures Kalium (16).

Darstellung. Man fügt zur wässrigen Lösung von reinem chloranilsaurem Kalium eine titrirte Lösung von chlorfreiem Natriumhypochlorit (aus Chlorkalklösung und Natriumcarbonat). Sobald man 1 Mol. Hypochlorit zu 1 Mol. des Salzes hat zufliessen lassen, tritt Entfärbung ein. Zur Beseitigung eines etwaigen Ueberschusses von unterchloriger Säure setzt man dann etwas Natriumbisulfit hinzu, säuert darauf sofort mit Salzsäure an und schüttelt 3—4 Mal mit Aether aus. Ohne den Zusatz von schwefligsaurem Salz würde aus dem überschüssigen Hypochlorit beim Ansäuern Chlor frei werden und das Produkt dadurch theilweise in Trichlortriketopentamethylen übergehen. Der ätherische Extrakt wird mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und über Schwefelsäure verdunstet, wobei die Säure anfangs in durchsichtigen Krystallen ausgeschieden wird, die aber unter Verlust von Krystalläther bald zu einem weissen Pulver zerfallen. Ausbeute fast quantitativ (16).

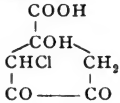
Glänzende Prismen (aus Wasser); Schmp. 171° unter vollständiger Zersetzung. In Aether, Alkohol und Wasser leicht, in Benzol fast nicht löslich. Oxydation mittelst Chlor oder Brom führt zu 2-5-Trichlor-1-3-4-triketon, bei weiterer Einwirkung von Brom entstehen Trichlortribromaceton, $CBr_2Cl \cdot CO \cdot CBrCl_2$, und

Oxalsäure. Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure führen zum symmetrischen Tetrachloraceton, $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl_2H$. Concentrirte Alkalien zerstören die Säure vollständig. Chemisch reines Natron, anfangs in kleinen Mengen, später im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt die Abscheidung von Natriumoxalat bei gelindem Erwärmen. Mit PCl_5 entsteht ein nicht krystallisirendes Chlorid. In methylalkoholischer Lösung konnte die Säure mittelst Salzsäure nicht esterificirt werden. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

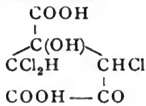
Bei vorsichtigem Erwärmen der Säure mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure tritt Umlagerung ein unter Sprengung des Ringes, indem Trichlortriketovaleriansäure, Trichlordiacetylglyoxylsäure,

$$COOH - CO - CHCl - CO - CO - CHCl_2,$$

entsteht. — Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung führt zu 2-Chlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure,


(17).

In wässriger Lösung scheint die Oxycarbonsäure als solche nicht existenzfähig zu sein, sondern in eine offene Kette,

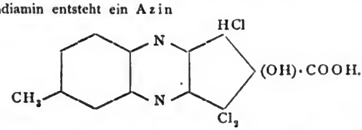


überzugehen, welche bei der Abscheidung aus der Lösung sich wieder zum fünfgliedrigen Ringe zusammenschliesst (24).

Die meisten Salze sind leicht löslich und nicht krystallisirbar. Nur das Bleisalz, $PbC_6HCl_3O_5$, und das Quecksilberoxydulsalz können durch direkte Fällung erhalten werden. Ammoniakalische Silberlösung wird beim gelinden Erwärmen augenblicklich reducirt; Silbernitrat in saurer Lösung wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Ausscheidung von Chlorsilber zersetzt. Mit Baryt- oder Kalksalzen entstehen in ammoniakalischer Lösung voluminöse Niederschläge, Produkte tiefergehender Zersetzung.

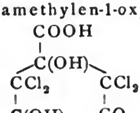
Acetylderivat. Zähe Masse, in Wasser und Soda nicht, wohl aber in Natron löslich, indem die ursprüngliche Säure regenerirt wird.

Mit o-Toluylendiamin entsteht ein Azin



Gelber, amorpher Niederschlag oder winzige Nädelchen. Sehr zersetzlich. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser merklich, in Ammoniak augenblicklich mit gelber Farbe auf (16).

2-5-Tetrachlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäurehydrat,

$C_6H_4Cl_4O_6 =$ 

Entsteht bei längerem Stehenlassen von 1 Mol. Chloranilsäure mit 2 Mol. Natriumhypochlorit oder von 1 Mol. 2-5-Trichlor-3-4-diketopentamethylen-1-oxycarbonsäure mit 1 Mol. Hypochlorit in neutraler Lösung (17).

Darstellung. Eine beliebige Menge von reinem chloranilsaurem Kalium wird in warmem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten aus einer Bürette chlorfreies (aus Chlorkalk und Natriumcarbonat dargestelltes) Natriumhypochlorit bis zur Entfärbung zufliessen gelassen. Alsdann setzt man noch einmal das gleiche Volum derselben Hypochloritlösung zu und noch einen kleinen Ueberschuss. Nach 24 stündigem Stehen säuert man mit concentrirter Salzsäure an, schüttelt mindestens 4 Mal mit Aether aus und destillirt letzteren ab. Der Rückstand erstarrt meist zu einer weissen krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen auf dem Thonteller fast reine Säure darstellt. Weitere Reinigung mittelst des gut krystallisirenden Ammonsalzes. Ausbeute fast quantitativ (17).

Farblose Nädelchen, welche meist 2 Mol. Wasser enthalten; Schmp. 216°. In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether etwas schwieriger löslich. Concentrirte Natronlauge spaltet selbst beim Erwärmen kein Chloroform ab, sondern bewirkt vollständige Zerstörung in Natriumoxalat und Kochsalz. Die Säure reagirt nicht mit Phenylhydrazin. Bromwasser wirkt selbst beim Kochen nicht oxydirend, Kaliumchlorat und Salzsäure sehr schwierig. Auch concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und Wasser entsteht Oxalsäure und Perhalogenaceton. Bei der Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung entsteht eine Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_4Cl_2O_5$.

In wässriger Lösung scheint sie als Dicarbonsäure mit offener Kette,

$$\begin{array}{ccc} & COOH & \\ & | & \\ \swarrow & C(OH) & \searrow \\ CCl_2H & & CCl_2 \\ & & | \\ COOH & — & CO \end{array}$$

zu existiren (24).

$NH_4 \cdot C_6H_2Cl_4O_6 + H_2O$. Stark glänzende, kurze Prismen; Schmp. 147—148° unter vollständiger Zersetzung. Reagirt neutral. — Ba-Salz. Gute Krystalle, in reinem Wasser ziemlich leicht, in Essigsäure sehr leicht löslich. — Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalz sind schwer löslich, amorph. — Quecksilberoxydulsalz krystallisirt gut. — Eisenchlorid erzeugt eine rothe Färbung.

2-Methyldehydropentamethylen-1-5-dicarbonsäure,

$$C_8H_{10}O_4 = \begin{array}{l} CH_3 - C \overline{\overline{\qquad\qquad}} C - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ COOH - CH - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Entsteht als Diäthylester neben Methyldehydropentamethylen-methylketoncarbonsäureester bei der Destillation von Diacetyladipinsäureäthylester unter vermindertem Druck (225 Millim.) (28), sowie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (2a). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln; Schmp. 188°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in kaltem Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Krystallisirt zuweilen aus Wasser in dicken Platten. Brom wird in wässriger Lösung rasch entfärbt unter Bildung eines Syrups, der beim Erwärmen rasch schwarz wird und Bromwasserstoff entwickelt. Vom Chlorid der Säure wird Brom leicht addirt. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht wahrscheinlich Methylbrompentamethylen,

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH \overline{\qquad\qquad} CHBr \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Bräunliches Oel von trimethylenbromidähnlichem Geruch. Zersetzt sich beim Stehen. — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf die Dicarbonsäure.

Ammoniumsalz. Gelatinös. Aeusserst löslich in Wasser. — $Ag_2 \cdot C_8H_8O_4$. Schwerer, weisser Niederschlag, welcher am Licht rasch dunkel wird. — $Ag \cdot C_8H_9O_4$. Aus der Mutterlauge des vorhergehenden Silbersalzes. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Kupfersulfat liefert mit der Lösung des Ammoniaksalzes einen tief blaugrünen, Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

2-Methyldehydropentamethylen-1-Methylketon,

$$C_8H_{12}O = \begin{array}{ccc} CH_3 \cdot C & = & C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 - & CH_2 & - CH_2 \end{array}.$$

Der Aethylester der 3-Carbonsäure des obigen Ketons entsteht neben 2-Methyldehydropentamethylen-1-5-dicarbonsäureester bei der Destillation von Diacetyladipinsäureester unter vermindertem Druck (28). Ferner bildet es sich aus letzterem durch Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali und aus ω-ω_1-Diacetylbutan durch wasserentziehende Mittel (29).

Farblose bewegliche Flüssigkeit von starkem Pfeffermünzgeruch; Siedep. 191° bei 760 Millim. Druck. Bei der Reduction mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung entsteht 2-Methylpentamethylen-1-methylcarbinol. Natriumamalgam scheint zu einem Pinakon $C_{16}H_{26}O_2$ und dessen Anhydrid $C_{16}H_{24}O$ zu führen (29).

Ketoxim, $C_6H_9 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$. Krystallisirt aus Ligroïn in dicken farblosen Prismen; Schmp. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und den meisten andern organischen Solventien, ebenso in Säuren und Alkalien. Bei der Einwirkung eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig scheint zuerst Methyldehydropentamethylenacetamid,

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & = & C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 - & CH_2 & - CH_2 \end{array}$$

, zu entstehen, welches dann nach PERKIN unter molekularer Umlagerung in eine Base mit zwei fünfgliedrigen Ringen übergeht:

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - C - CH_2 \diagdown \\ \| \\ \diagdown CH_2 - C - NH \diagup \end{array} C(OH)CH_3.$$

Diese Base, $C_8H_{13}NO$, bildet ein farbloses Oel von sehr scharfem, an Pentamethylendiamin erinnernden Geruch. Das Platinsalz der Base bildet schöne Krystalle vom Schmp. 190—193° (28).

3-Aethyl-2-methyldehydropentamethylen-1-methylketon,

$$C_{10}H_{16}O = \begin{array}{ccc} CH_3 \cdot C & = & C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | & & | \\ C_2H_5 \cdot CH - & CH_2 & - CH_2 \end{array}.$$

Bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureesters und Verseifung des Produktes mit alkoholischem Kali (29). — Flüssig; Siedep. 210—215°.

Oxim, $C_{10}H_{17}NO$. Oel.

Octochlor-R-penten,

$$C_5Cl_8 = \begin{array}{ccc} & \diagup CCl_2 \diagdown & \\ CCl_2 & & CCl_2 \\ | & & | \\ CCl & = & CCl \end{array}.$$

Entsteht sowohl aus (2:3)*)-Hexachlorketo-R-penten, wie aus dem isomeren (3:4)-Körper durch 8 stündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 250° und Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser (21). — Farblose, dicke Prismen (aus Ligroïn); Schmp. 41°, Siedep. 283°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sehr beständig. Alkali wirkt gar nicht ein, concentrirte Salpetersäure nur äusserst schwierig.

*) Die in Klammern den Namen vorangesetzten und durch : verbundenen Zahlen bezeichnen die Stelle der doppelten Bindung im Molekül.

(2:3)-Hexachlorketo-R-penten,

$$C_5Cl_6O = \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ CCl_2 \quad CCl \\ | \qquad\quad \| \\ CCl_2 - CCl \end{array}.$$

Durch Oxydation der (2:3)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure mit Chromsäure in Eisessiglösung (18) oder mit Chlor in wässriger Lösung (20, 21).

Farblose Masse, aus rhombischen Tafeln bestehend; Schmp. 31·5°, Siedep. bei 75 Millim. Druck bei 162—163°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck siedet es unter theilweiser Zersetzung bei 250·5—251°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Geruch stechend, an Chlorpikrin erinnernd, gleichzeitig schwach campherartig. Geschmack brennend. Spec. Gew. des noch flüssigen Ketons bei 19° = 1·7605 (bez. auf Wasser von 4°). In kohlensaurem Natron unlöslich; in Aetznatron löst es sich unter Abspaltung von Salzsäure und Aufnahme von Wasser zu Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH.

Beim Erhitzen auf 290—300° werden etwa 75—80 % des Ganzen in das bei 92° schmelzende (3:4) Derivat umgewandelt. Beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure wird der grösste Theil in das letztere verwandelt (21).

Phosphorpentachlorid liefert Octochlor-R-penten, C_5Cl_8. Mit Ammoniak entsteht ein Körper $C_5Cl_5NH_2O$, nicht identisch mit dem aus (3:4)-Keton in gleicher Weise erhaltenen (21).

Anilid, $C_5Cl_5O(NH \cdot C_6H_5)$, glänzende gelbliche Nadeln oder Blätter; Schmp. 194—196°.

(3:4)-Hexachlorketo-R-penten,

$$\begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ CCl_2 \quad CCl_2 \\ | \qquad\quad | \\ CCl = CCl \end{array}.$$

Bildet sich durch Oxydation von (3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure mit Chromsäure, Chlor und unterchlorigsaurem Natron (21). — Grosse, klare, farblose, monokline Krystalle, deren Flächen an der Luft in kurzer Zeit trübe werden in Folge der grossen Flüchtigkeit der Substanz. Sublimirt leicht in kleinen Täfelchen. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmp. 92°, Siedep. 235·5° bei 740·5 Millim. Druck; 148° bei 75 Millim. Druck. Geruch an Chlorpikrin und Campher erinnernd, weniger intensiv als beim 2:3-Derivat. In Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, zerfliesst in Aetherdampf. Kochende concentrirte Salpetersäure löst es ohne Veränderung. Beim Erhitzen auf 300° tritt theilweise Umwandlung in das isomere (2:3)-Keton ein, und zwar so, dass etwa 20—25 % des Ganzen in den isomeren. bei 31,5° schmelzenden Körper übergehen (20).

Reagirt nicht mit Hydroxylamin. Mit Anilin bilden sich bei längerem Stehen in Benzollösung braune amorphe Substanzen. Ammoniak liefert das Amid der Pentachlorpentolsäure. Kohlensaures Alkali wirkt bei längerem Stehen verharzend auf die alkoholische Lösung. Wässriges Alkali wirkt in der Kälte ähnlich; beim Erwärmen entstehen kleine Mengen der Pentachlorpentolsäure und eine andere nicht krystallisirende Säure. Wasser und Alkohol verharzen es bei höherer Temperatur vollständig. PCl_5 liefert Octochlor-R-penten, C_5Cl_8. Chlor und Brom wirken nicht ein. Cyanwasserstoff und Cyankalium addiren sich sehr leicht; letzteres bildet das Kaliumsalz des Oxycyanids $C_5Cl_6OH \cdot CN$ (21).

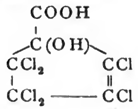
(3:4)-Pentachlormonobromketo-R-penten,

$$C_5Cl_5BrO = \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ CCl_2 \quad CCl_2 \\ | \qquad\quad | \\ CBr = CCl \end{array}.$$

Bildet sich sowohl aus (3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure als auch aus der isomeren (2:3)-Säure bei der Oxydation mit wässrigem Brom oder mit unterbromigsaurem Natron (21).

Farblose oft tafelförmige monokline Krystalle; Schmp. 102°. Spec. Gew. bei 15° = 2·159. Verhält sich gegen kohlensaures Natron und Natronlauge genau wie das analoge vorhergehende Hexachlorderivat. Mit Ammoniak geht es zur Hauptsache in dasselbe Amid über wie letzteres. Jedoch ist Cyanwasserstoff hier ohne Einwirkung. Cyankalium bewirkt eine tiefer greifende Zersetzung.

(2:3)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure,

$C_6Cl_6H_2O_3$ = 

Bildet sich aus Hexachlordiketo-R-hexen beim Auflösen in kohlensaurem oder essigsaurem Natron und Fällen mit Salzsäure (18). —

Kleine farblose Prismen; Schmp. 40°; bei 140—150° findet scheinbar Aufkochen und rasches Festwerden statt. Der entstandene Körper schmilzt dann erst wieder bei 185—186°. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser. Beim Erhitzen in wässriger Lösung scheiden sich gelbe glänzende Schuppen ab; Schmp. 153°. Gleichzeitig tritt Geruch nach (2:3)-Hexachlorketo-R-penten auf (18). Bei längerem Erhitzen der Säure auf 120—140°, sowie beim Erhitzen mit trockenem Brom auf 100° tritt Umlagerung in (3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure ein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure, sowie mit Chlor in wässriger Lösung entsteht das zugehörige (2:3)-Hexachlorketo-R-penten. Bei Anwendung von Brom oder unterbromigsaurem Natron tritt jedoch Umlagerung ein, indem (3:4)-Pentachlormonobromketo-R-penten entsteht, welches auch aus der (3:4)-Säure erhalten wird (20, 21).

Baryumsalz, $C_5Cl_6(OH)COOba$, C_2H_5OH. Nadeln, die leicht Alkohol abdunsten lassen.

Die Ester entstehen aus der Säure durch Alkohol und concentrirte Schwefelsäure, sowie auch direkt aus Hexachlordiketo-R-hexen beim Kochen mit Alkohol.

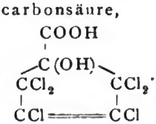
Methylester, $C_5Cl_6(OH)COOCH_3$. Krystallisirt aus Benzin in schönen, farblosen Nadeln, Schmp. 62°. In Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich. In verdünntem Natron unverändert löslich.

Aethylester, $C_5H_6(OH)COOC_2H_5$. Dicke Prismen von rhombischem Habitus (aus Alkohol). Aus Benzin in hypoparallelen Nadeln; Schmp. 121°. In Natron unverändert löslich.

Acetylderivat. Sehr leicht löslich; Schmp. ca. 85°. In verdünnter Natronlauge unlöslich (18).

Beim Zusammenreiben mit PCl_5 und Zersetzen des Produktes mit Wasser entsteht der Phosphorsäureester der (2:3)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, $C_5Cl_6\genfrac{<}{}{0pt}{}{OPO(OH)_2}{COOH}$. Nadeln (aus Aether-Benzin); Schmp. 150° (20).

(3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure,

$C_6Cl_6H_2O_3$ = 

Bildet sich durch Umlagerung der (2:3)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure bei längerem Erhitzen auf 120—140°, sowie beim Erhitzen mit viel trockenem Brom auf 100° (20). — Grosse, klare, rasch verwitternde Krystalle (aus Benzol-Benzin) oder feine Nadeln (aus Benzol); Schmp. 186° unter stürmischer Zersetzung. In Wasser ziemlich löslich, ebenso in Essigsäure. Schwer löslich in Benzin. Sie ist beständig gegen concentrirte Salpetersäure, nimmt in Eisessig oder Chloroformlösung kein Chlor auf und wird von concentrirter Schwefelsäure unter HCl-Abspaltung zersetzt. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Kohlensäure und einen gelben krystallinischen Körper ab, der mit dem aus dem isomeren (2:3)-Körper in gleicher Weise erhaltenen identisch ist. Gleichzeitig tritt intensiver Geruch nach gechlorten Ketonen auf. Mit Phosphorpentachlorid entsteht ein Derivat der Phosphorsäure. Chromsäure oxydirt zu dem zugehörigen (3:4)-Hexachlorketo-R-penten, indem gleichzeitig ein Körper $C_{10}Cl_{10}H_2O_3$ entsteht. Chlor in wässriger oder Eisessiglösung und unterchlorigsaures Natron liefern in guter Ausbeute (3:4)-Hexachlorketo-R-penten, C_5Cl_6O, zugleich aber auch ölige Nebenprodukte. Brom in wässriger Lösung und unterbromigsaures Natron oxydiren bei hinreichendem Ueberschuss ziemlich glatt zu (3:4)-Pentachlormonobromketo-R-penten, C_5Cl_5BrO (20, 21).

Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz sind leicht zersetzlich. — $Ba(C_5Cl_6OH \cdot CO_2)_2 + 2H_2O$. Feine verfilzte Nadeln. Schon bei 40° tritt Zersetzung ein. — $AgNO_3$ liefert einen weissen Niederschlag, der aber Chlorsilber enthält.

Ester konnten mit Alkohol und Schwefelsäure nicht dargestellt werden.

Acetylderivat, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)CO_2H$. Dicke klare Krystalle (aus Aether-Benzin); Schmp. 65°. Verstäuben an der Luft bald und schmelzen dann höher. Aus einer Lösung in Soda wird es durch Säure wasserhaltig abgeschieden. Es schmilzt dann bei 100° unter Gasentwicklung, nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 130°. Die aus heissem Benzin erhaltenen und im Vacuum getrockneten Krystalle schmelzen ebenfalls bei 130°.

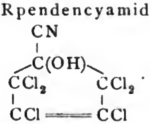
Baryumsalz der Acetylsäure, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOba$. Glänzende Flocken, in Wasser ziemlich löslich, viel leichter in Alkohol und Aether. — Silbersalz. Feine Nadeln.

Methylester der Acetylsäure, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOCH_3$. Aus dem Ag-Salz durch Jodmethyl. — Büschelige Prismen (aus Methylalkohol); Schmp. 119°.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf (3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure und darauf folgende Zersetzung mit Wasser entsteht (3:4)-Hexachlorketo-R-penten, in geringer Menge andere nicht näher untersuchte Körper und als Hauptprodukt der

Phosphorsäureester der (3:4)-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, $C_5Cl_6<{O \cdot PO(OH)_2 \atop COOH}$. Silberglänzende Schuppen, welche lufttrocken bei 170° schmelzen, nach dem Trocknen im Vacuum aber schon bei 152° zusammensintern und dann bei 215° unter Zersetzung schmelzen (20). In kaltem Wasser ziemlich löslich, in salzsäurehaltigem schwer. Beim Stehen der Lösung tritt langsame Verseifung ein, indem sich die (3:4)-Oxysäure in grossen rhombischen Tafeln abscheidet.

(3:4)-Hexachlor-1-oxy-Rpendencyamid, $C_5Cl_6OCNH =$

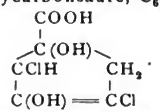


Aus der alkoholischen Lösung von (3:4)-Hexachlorketo-R-penten mit wässriger Cyankaliumlösung (21). — Weisse, fast geruchlose dicke Nadeln (aus heissem Ligroïn); Schmp. 128°. Bei höherem Erhitzen tritt meist erst oberhalb 150° Zersetzung ein, indem Blausäure und das Keton regenerirt werden. Der wieder-

erstarrte Rückstand schmilzt bei 92°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, ebenso in heissem Benzin, schwer dagegen in kaltem. Beim Erhitzen mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und mit Essigsäureanhydrid tritt Spaltung in Blausäure und das Keton ein. In verdünnter Sodalösung oder sehr verdünnter Alkalilauge ist es löslich; beim Ansäuern scheidet es sich unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit 10proc. Natronlauge findet zunächst Spaltung statt, dann weitere Einwirkung des Alkali auf das gebildete Keton. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure tritt keine Verseifung der Cyangruppe zu Carboxyl ein. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure das Säureamid $C_5Cl_4O(OH)CO \cdot NH_2$. Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120—130° führt zum

Acetylderivat, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)CN$. Dicke sechsseitige farblose Prismen (aus heissem Benzin oder Aether-Benzin); Schmp. 96—97°, bei 200° noch nicht zersetzt. In kaltem Alkali unlöslich; beim Kochen damit wird es langsam gelöst. Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure regenerirt das Keton.

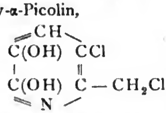
Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure, $C_6H_6Cl_2O_4$ =



Entsteht aus Trichlor-R pentendioxycarbonsäure durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak oder besser mit Natriumamalgam (14). — Glänzende Prismen; Schmp. 176– 177°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein ketonartiges, schmieriges Produkt. Brom scheint in wässriger Lösung anfangs denselben Körper zu bilden. Erhitzen mit der 10 fachen Gewichtsmenge Brom und dem gleichen Volumen Wasser auf 100° spaltet in Kohlensäure, Oxalsäure und Monochlorpentabromaceton, $CClBr_2 \cdot CO \cdot CBr_3$. Beim Eintragen der Säure in das mehrfache Volumen concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Salzsäure

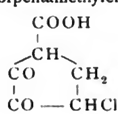
ε-Chlor-α-δ-diketoamenylcarbonsäure, $COOH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Quadratische Säulen; Schmp. 121° unter Zersetzung.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methylester der Säure entsteht vielleicht ein Dichlordioxy-α-Picolin,



? (15).

Concentrirte Natronlauge spaltet aus der Säure Salzsäure ab, indem ein Dinatriumsalz der 2-3-Diketo-4-chlorpentamethylen-1-carbonsäure,



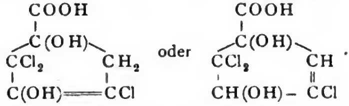
gebildet wird.

Das Ammoniaksalz krystallisirt nicht so gut als das der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure, zersetzt sich bei 185°. Die übrigen Salze sind denen der Trichlorsäure sehr ähnlich.

Acetylderivat; Schmp. 132—134°.

Methylester. Rhombische Tafeln (aus Alkohol); Schmp. 177—178°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird leicht verseift (14, 15).

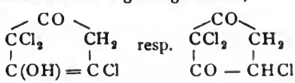
Trichlor-R·pentendioxycarbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4 =$



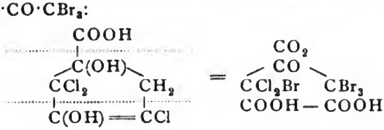
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung, sowie bei der Chlorirung von symmetrischem Trichlorphenol.

Darstellung. Die Lösung von 40 Grm. Phenol in 800 Grm. Natronlauge (1:10) wird auf 1½ Liter verdünnt und unter Kühlung mit Eiswasser ein starker Chlorstrom eingeleitet. Die Flüssigkeit wird anfangs hellbraun, dann dunkelbraun, schliesslich schwarz. Bei weiterem Einleiten von Chlor geht die schwarze Färbung wieder in braun über, während sich röthliche Massen abscheiden, die hauptsächlich aus Trichlorphenol bestehen. Sobald die Lösung hellchokoladebraun geworden ist, wird die Operation beendet (Dauer etwa 1½ Stunden bei genügend starkem Gasstrom). Man säuert nun an und filtrirt nach mehrstündigem Stehen. Das Filtrat wird mindestens 4 Mal mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Abdestilliren des Aethers als gelbes bis bräunliches Oel hinterbleibende rohe Säure in ihr Ammoniaksalz übergeführt. Aus letzterem wird nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die freie Säure gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Ausbeute stets über 50%, zuweilen bis 100% vom Gewicht des angewandten Phenols an reinem Ammoniaksalz (14, 15).

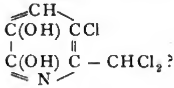
Feine, weisse, wawellitartig angeordnete Nädelchen; Schmp. 176—177° unter Zersetzung. Krystallisirt zuweilen mit 4 Mol. Wasser in grossen, scheinbar monoklinen Polyedern. Bräunt sich bei längerem Aufbewahren. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Wärme ziemlich rasch unter Freiwerden von Salzsäure. Mit Phosphorpentachlorid entsteht ein Chlorid. Kochende Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure sind ohne Einwirkung. Mit Zinkstaub und Ammoniak oder besser durch Einwirkung von Natriumamalgam wird sie zu Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure, $C_6H_6Cl_2O_4$ reducirt. Bei der Oxydation mit Chromsäure in wässriger Lösung scheint unter Entwicklung von Kohlensäure das zugehörige Keton,



zu entstehen. Trägt man die Säure, oder bequemer ihr Ammoniaksalz, in concentrirte Schwefelsäure ein, so wird unter Entwicklung von Salzsäure ε-Dichlor-α-δ-diketoamenylcarbonsäure, $COOH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CHCl_2$, (Wärzchen; Schmp. 150—151°) gebildet. — In alkalischer Lösung zerfällt die Säure rasch und vollständig durch Brom unter Abscheidung von Bromoform, resp. Trihalogenmethan. Alkali zerstört die Säure vollständig. Barythydrat liefert ein Salz der Dioxydiketopentamethylencarbonsäure, $C_6H_2Ba_2O_6$. Beim Erhitzen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Brom und dem gleichen Volumen Wasser auf 120° tritt Spaltung ein in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br \cdot CO \cdot CBr_3$:



Ammoniak wirkt auf den Methylester der Säure vermuthlich zunächst unter Bildung des Amids der Säure; allein dieses lagert sich dann um und es bildet sich vielleicht ein Trichlordioxy-α-picolin,



(15).

Bei der kurzen Einwirkung von 5 Thln. Brom und dem gleichen Volumen Wasser auf 1 Thl. Säure bei 100° entsteht eine Verbindung, $C_6H_8Cl_3BrO_6$, vermuthlich ein Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens, welches durch Einwirkung von concentrirter Sodalösung in Chlorbromanilsäure übergeführt wird. Uebergang aus dem 5gliedrigen Ringe in den 6gliedrigen! (22).

Ammoniaksalz, $NH_4 \cdot C_6H_4Cl_3O_4 + 2H_2O$. Gut ausgebildete, stark glänzende Prismen von sehr süssem Geschmack. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, aber nicht unzersetzt löslich. In Alkohol kaum löslich. Zersetzt sich bei 123°. — Quecksilberoxydulsalz. Sternförmig gruppirte Nädelchen, die zuweilen in ein mikrokrystallinisches Pulver übergehen. — Alle übrigen Salze leicht löslich.

Methylester, $C_6H_4(CH_3)Cl_3O_4$. In Wasser nicht lösliche Nadeln; Siedep. 126°. Durch Alkali leicht verseifbar.

Diacetylderivat, $C_6H_3Cl_3O_2(OC_2H_3O)_2$. Krystalle (aus Eisessig); Schmp. 188—192° unter totaler Zersetzung. In kaltem Wasser unlöslich, wird von heissem Wasser gespalten. In Ammoniak und Sodalösung zunächst unverändert löslich. Beim Kochen oder längerem Stehen der Lösung tritt Verseifung ein.

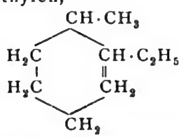
Krokonsäure, Triketodioxypentamethylen, s. Bd. VI, pag. 206.

Leukonsäure, Pentaketopentamethylen, s. Bd. VI, pag. 210.

Hexamethylenverbindungen.*)

Orthomethyläthylhexamethylen,

C_9H_{18} =



Bildet sich bei der Reduction von Orthomethylhexamethylenmethylcarbinol durch Erhitzen, zunächst mit Jodwasserstoffsäure in offenen Gefässen, dann mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren auf 230—240° (11). — Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 150—152°. Der Geruch ist von dem des flüssigen Paraffins nicht zu unterscheiden. Unlöslich in Wasser und concentrirter Jodwasserstoffsäure. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. in allen Verhältnissen. Mit concentrirter Salpetersäure tritt bereits in der Kälte heftige Oxydation ein.

*) 1) Th. Zincke u. O. Kegel, Ber. 1889, pag. 1467. 2) Th. Zincke u. O. Kegel, Ber. 1890, pag. 230. 3) Th. Zincke u. O. Kegel, Ber. 1890, pag. 1706. 4) Th. Zincke und Fr. Küster, Ber. 1888, pag. 2719. 5) Th. Zincke und Fr. Küster, Ber. 1889, pag. 486. 6) Th. Zincke u. Fr. Küster, Ber 1890, pag. 812. 7) Th. Zincke u. Fr. Küster, Ber. 1890, pag. 2200. 8) A. Hantzsch, Ber. 1889, pag. 2827. 9) Th. Zincke, Ber. 1890, pag. 1334. 10) P. C. Freer und W. H. Perkin (jr.), Chem. Soc. J. 1888, pag. 202. 11) F. Stanley Kipping und W. H. Perkin (jr.), Chem. Soc. J. 1890, pag. 13. 12) F. St. Kipping und W. H. Perkin (jr.), Chem. Soc. J. 1890, pag. 304.

2-Phenylhexamethylen-1-methylketon,

$$C_{14}H_{18}O = CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Entsteht neben 2-Phenylhexamethylen-1-carbonsäure bei der Verseifung von 2-Phenyl-1-acetylhexamethylen-1-carbonsäureäthylester (12). — Lange, federartige Nadeln (aus Aether); Schmp. 78—79°. Siedep. 187—190° bei 40 Millim. Druck. Geruch an die höheren Homologen des Acetophenons erinnernd. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und den meisten organischen Solventien. Kaum löslich in Wasser.

Ketoxim, $C_{14}H_{19}NO$. Dickes, fast farbloses Oel. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Orthomethylhexamethylenmethylcarbinol,

$$C_9H_{18}O = CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

Entsteht bei der Reduction von Orthomethyltetrahydrobenzolmethylketon in ätherischer, über Wasser geschichteter Lösung mit etwa der 20fachen Menge des theoretisch nöthigen Natriums (11).

Dickes, farbloses Oel von Menthol-ähnlichem Geruch; Siedep. 195—200° bei Atmosphärendruck. Siedep. 130—133° bei 40 Millim. Druck. In Wasser spärlich löslich, mit Alkohol, Aether u. s. w. in allen Verhältnissen mischbar. Jodwasserstoff und Phosphor reduciren zu Orthomethyläthylhexamethylen.

Acetat, $C_7H_{13} \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)CH_3$. Bewegliches, farbloses Oel von süsslichem Geruch; Siedep. 204—208°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. in allen Verhältnissen.

α-Jodäthylorthomethylhexamethylen,

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Aus dem Carbinol durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. — Farbloses, bewegliches Oel; Siedep. 178—180° (bei 110 Millim. Druck). Dunkelt rasch am Licht. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien.

2-Methylhexamethylen-1-carbonsäure,

$$C_7H_{13} \cdot CO_2H = \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CH \cdot CO_2H \end{array}.$$

Durch Erhitzen von 2-Methylhexamethylen-1-1-dicarbonsäure unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure, sowie bei der Verseifung von 1-Acetyl-2-methylhexamethylen-1-carbonsäureäthylester (neben 2-Methylhexamethylen-1-methylketon) (10).

Dickes, farbloses Oel von sehr penetrantem und unangenehmem Geruch; Siedep. 235—236°. Spec. Gew. = 1·0079 bei 4°/4° und magnetische Rotation s. (10).

Sehr schwache Säure. Das Ammoniaksalz zerfällt beim Verdunsten über Schwefelsäure fast ganz in freie Säure und Ammoniak. — $Ag \cdot C_8H_{13}O_2$. Schwerer, weisser Niederschlag.

2-Phenylhexamethylen-1-carbonsäure,

$$C_{13}H_{16}O_2 = CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot COOH.$$

Entsteht aus 2-Phenylhexamethylen-1-1-dicarbonsäure durch Erhitzen auf 160°, sowie durch Verseifung von 2 Phenyl-1-acetylhexamethylen-1-carbonsäureester (12).

— Die mittelst des Barytsalzes und dann mittelst des Ammoniaksalzes gereinigte Säure krystallisirt aus warmem Ligroïn in schönen, compakten, rosettenförmigen Krystallen; beim langsamen Verdunsten der Lösung in grossen, durchsichtigen, gut begrenzten Prismen. Schmp. 104—105°. Leicht löslich in kaltem Aether, Chloroform, Methylalkohol, Aceton und warmem Ligroïn, nur mässig löslich in kaltem Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen in kleinen Quantitäten fast unzersetzt destillirbar. Concentrirte Salpetersäure wirkt nur sehr langsam ein. Permanganat wirkt in der Kälte in alkalischer Lösung nicht ein, beim Kochen langsam.

$Ag \cdot C_{13}H_{15}O_2$. Farbloser, scheinbar amorpher Niederschlag. — Ammoniaksalz. Farbloses Pulver, sehr leicht löslich in Wasser.

1-Acetyl-2-methylhexamethylen-1-carbonsäureäthylester,

$$C_{12}H_{20}O_3 = \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - C{<}^{CO\cdot CH_3}_{COO\cdot C_2H_5} \end{array}.$$

Entsteht bei 20stündigem Erhitzen einer Lösung von 4·6 Grm. Natrium in 50 Grm. absolutem Alkohol mit 26 Grm. Acetessigester und 24·4 Grm. Methylpentamethylendibromid (10). — Dickes, farbloses Oel von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch; Siedep. 255—257°. Concentrirtes, alkoholisches Kali verseift zu 2-Methylhexamethylen-1-carbonsäure und 2-Methylhexamethylen-1-methylketon.

2-Phenyl-1-acetylhexamethylen-1-carbonsäureäthylester,

$$CH_2{<}^{CH_2 - CH\cdot C_6H_5}_{CH_2 - CH_2}{>}C{<}^{CO\cdot CH_3}_{COO\cdot C_2H_5}.$$

Aus Aethylacetessigester (1 Mol.) mit ω-Phenylpentamethylenbromid (1 Mol.) und Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholisch-ätherischer Lösung (12). — Gelbliches Oel. Zerfällt bei der Verseifung in 2-Phenylhexamethylen-1-methyl-keton und 2-Phenylhexamethylen-1-carbonsäure.

2-Methylhexamethylen-1-methylketon,

$$C_9H_{16}O = \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CH\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}.$$

Bildet sich neben 2-Methylhexamethylen-1-carbonsäure bei der Verseifung von 1-Acetyl-2-methylhexamethylen-1-carbonsäureäthylester mit alkoholischem Kali (10). — Farbloses Oel von durchdringendem, etwas an Pfeffermünze erinnernden Geruch. Riecht in verdünntem Zustande nach frischem Heu. Verbindet sich mit Phenylhydrazin und scheinbar auch mit Natriumbisulfit.

2-Methylhexamethylen-1·1-dicarbonsäure,

$$C_7H_{12}(CO_2H)_2 = \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - C(COOH)_2 \end{array}.$$

Der Diäthylester dieser Säure bildet sich aus Natriummalonsäureester durch Einwirkung von Methylpentamethylendibromid:

$$2CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$$
$$= \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - C(COO\cdot C_2H_5)_2 \end{array} + 2NaBr + CH_2(COOC_2H_5)_2 \ (10).$$

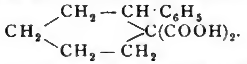
Die freie Säure krystallisirt aus Wasser als sandiges Pulver, welches gegen 147° unter theilweiser Zersetzung in die entsprechende Monocarbonsäure und

Kohlendioxyd schmilzt. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, viel schwerer in kaltem Wasser. Bildet leicht, besonders in unreinem Zustande, übersättigte Lösungen.

$Ag_2 \cdot C_9H_{12}O_4$. Weisser, amorpher Niederschlag.

Diäthylester, $C_7H_{12}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Dickes, farbloses Oel von unangenehmem Geruch; Siedep. 260—265°.

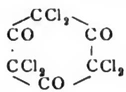
2-Phenylhexamethylen-1-1-dicarbonsäure,



Entsteht als Diäthylester aus Malonsäureester (2 Mol.) a-Phenylpentamethylendibromid (1 Mol.) und Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholisch-ätherischer Lösung (12). — Die freie Säure bildet ein gelbes, schwer zu reinigendes Oel. Giebt beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung 2-Phenylhexamethylen-1-carbonsäure.

Diäthylester. Gelbbraunes Oel.

1-3-5-Hexachlor-2-4-6-triketohexamethylen (Hexachlortriketo-R-hexylen),

$C_6Cl_6O_3$ = 

Entsteht bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf die Lösung von Phloroglucin in Chloroform (1), sowie aus Tribromphloroglucin durch Chlor in Chloroformlösung (3).

Darstellung. Man übergiesst das sogen. reine Phloroglucin des Handels, welches man im Vacuum bei 140° getrocknet hat, mit der 10fachen Menge Chloroform und leitet unter Abkühlen und Abhaltung der Luftfeuchtigkeit trocknes Chlor ein, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Man lässt in dem mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefässe einige Tage stehen und behandelt nochmals mit Chlor, wenn nach dieser Zeit der Geruch nach Chlor verschwunden war. Man filtrirt nun von den nicht gelösten Verunreinigungen des Phloroglucins, destillirt den grössten Theil des Chloroforms aus dem Wasserbade ab und destillirt im Vacuum bei 18—20 Millim. Druck. Ausbeute 80—90 % der Theorie (1).

Harte, strahlig krystallinische Masse, aus flachen Spiessen und Blättern bestehend; Schmp. 48°; Siedep. 150—151° bei 18—20 Millim. Druck. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 268—269°. In Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Zinnchlorür reducirt in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$. Ebenso macht das Triketon aus Jodkalium Jod frei unter Bildung von Trichlorphloroglucin. Der 6gliedrige Kern wird von den verschiedensten Reagentien leicht gespalten. Beim Liegen an feuchter Luft, rascher beim Uebergiessen mit Wasser findet Entwicklung von Kohlensäure statt, indem gleichzeitig Dichloressigsäure und symmetrisches Tetrachloraceton entstehen:

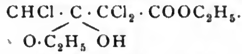
$$C_6Cl_6O_3 + 2H_2O = CHCl_2COOH + C_3Cl_4H_2O + CO_2.$$

Reines, trocknes Brom wirkt auf das Hexachlortriketon auch bei 100° nicht ein. Bei Gegenwart von Wasser liefert es jedoch ein Hexachlordibromacetylaceton, $CCl_2Br \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2Br$, indem Kohlensäure abgespalten wird. Lässt man Chlorhydrat auf die Lösung des Hexachlortriketons in mit Chlor gesättigter Essigsäure unter Abkühlung einwirken, so entsteht Kohlensäure und Acetochloracetylaceton, $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_3$. Bei der Einwirkung von

Ammoniak auf das in Benzol gelöste Hexachlortriketohexamethylen zerfällt letzteres glatt in 3 Mol. Dichloracetamid:

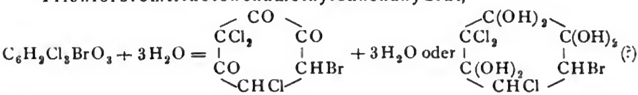
$$C_6Cl_6O_3 + 3NH_3 = 3C_2Cl_2HO\cdot NH_2.$$

Analog liefert die Reaction mit Anilin 3 Mol. Dichloracetanilid, $C_6H_5NH\cdot C_2Cl_2HO$. Daneben entsteht aber auch Monochloracetanilid. Methylalkohol spaltet das Molekül des Hexachlortriketons in symmetrisches Tetrachloraceton und den Methylester der Dichlormalonsäure. Aethylalkohol wirkt bei guter Kühlung unter Kohlensäureentwicklung ein. Es entstehen kleine Mengen Tetrachloraceton und Dichloressigsäureester und als Hauptprodukt ein im Vacuum (19—20 Millim. Druck) bei 133—134°, an der Luft bei 239° unter geringer Zersetzung siedender Ester, möglicherweise von der Constiution:



Mit Phosphorpentachlorid entsteht Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 (1, 2).

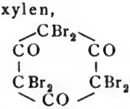
Trichlorbromtriketohexamethylenhexahydrat,



Entsteht bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure mit 5 Thln. Brom und dem gleichen Volumen Wasser auf 100° (8).

Kurze glänzende Säulen von quadratischem Querschnitt; Schmp. 87°. In Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser rasch, ein zweites sehr langsam. Die entwässerte Substanz krystallisirt aus heissem Chloroform in schiefen Säulen mit hexagonalem Querschnitt; Schmp. 136°. Beim Erwärmen mit concentrirter Sodalösung entsteht Chlorbromanilsäure.

Hexabromtriketo-R-hexylen,



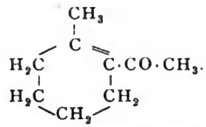
Entsteht aus Phloroglucin durch Einwirkung von Brom in wässriger Lösung (3).

Darstellung. Man löst 10 Grm. Phloroglucin in 1000 Grm. Wasser bei 40° und setzt 70 Grm. Brom in 3 Portionen zu. Die dritte Menge Brom darf erst zugesetzt werden, wenn das Brom der zweiten Portion durch Schütteln vollständig verschwunden ist. Das abfiltrirte und über Schwefelsäure getrocknete Reactionsprodukt wird wiederholt in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei ein Theil des gleichzeitig entstandenen Octobromacetylacetons (Phlorobromin) zurückbleibt. Durch Zusatz von Benzin zur Schwefelkohlenstofflösung beginnt eine Krystallisation, bei der man die grossen Krystalle des Hexabromketons von den Nadeln des Phlorobromins mechanisch trennt (3).

Dicke, gut ausgebildete, farblose Tafeln von monoklinem Habitus; meist etwas gelblich. Verwittern an der Luft; Schmp. 146—147°. Zersetzt sich bei 170—180°. In Aether, heissem Benzol, Chloroform und heisser Essigsäure leicht löslich. Am Licht röthet das Pulver sich rasch unter Ausscheidung von Brom und Bildung von Phlorobromin. Mit kaltem Wasser scheint es nicht zu reagiren, wohl aber mit heissem Wasser unter Bildung von Kohlensäure, gebromten Acetonen und etwas Tribromphloroglucin neben andern Körpern. Beim Kochen mit Alkohol tritt ebenfalls Zersetzuug ein. Aus Jodkalium macht es Jod frei. Zinn-

chlorür und Zinnbromür reduciren es glatt zu Tribromphloroglucin. Kochen mit Zinn und Salzsaure liefert Phloroglucin. Ammoniak reagirt energisch unter Bildung amorpher Körper.

Δ^1 - Orthomethylacetyltetrahydrobenzol,*) Orthomethyltetrahydrobenzol-methylketon,

$C_9H_{14}O =$ 

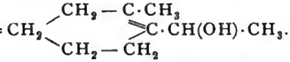
Entsteht aus α-ω-Diacetylpentan durch wasserentziehende Mittel, am besten durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (11). —

Farbloses Oel. Siedep. 205—206° bei 755 Millim. Druck. Besitzt starken Pfeffermünzgeruch und scharfen, etwas bitteren Geschmack. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser, mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron, leicht mit Hydroxylamin. Es verändert sich nicht beim Behandeln mit 80 proc. Schwefelsäure und beim Erhitzen mit concentrirter Lösung von Quecksilberchlorid. Auch Phosphorsäureanhydrid ist in ätherischer Lösung ohne Einwirkung. Bei der Reduction mit einem grossen Ueberschuss von Natrium in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser entsteht hauptsächlich Orthomethylhexamethylen-methylcarbinol und daneben geringe Mengen eines bei 255—265° siedenden Körpers, wahrscheinlich eines Condensationsproduktes von 1 Mol. Orthomethyltetrahydrobenzolmethylketon mit 1 Mol. Orthomethylhexamethylenmethylketon. Bei Anwendung geringerer Mengen von Natrium bildet sich Orthomethyltetrahydrobenzol-methylcarbinol (11).

Ketoxim, $CH_2{<}\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}C\cdot\underset{\overset{\|}{N\cdot OH}}{C}\cdot CH_3$. Dicke, gelbliche Flüssigkeit. In kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser nur wenig löslich. Mischbar mit Alkohol und Aether. Leicht löslich in Kali und concentrirten Mineral-säuren. Bei der Einwirkung eines mit Salzsäure gesättigten Gemenges von Eisessig und Essigsäureanhydrid findet nicht die den Ketoximen eigenthümliche Umlagerung in Aminbasen statt, sondern es entsteht Ammoniak und ein neutrales, nicht näher untersuchtes Oel.

Phenylhydrazon, $C_{15}H_{20}N_2$. Dickes, gelbbraunes Oel, welches an der Luft dunkel wird und sich unter Gasentwicklung zersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (11).

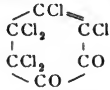
Δ^1-Orthomethyltetrahydrobenzol-methylcarbinol,

$C_9H_{16}O =$ 

Durch Reduction der ätherischen Lösung von Orthomethyltetrahydrobenzolmethylketon bei Gegenwart von Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium (11). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 141—143° (bei 50 Millim. Druck). In Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol, Aether u. s. w. in allen Verhältnissen mischbar.

*) In Betreff der Nomenclatur zur Bezeichnung der doppelten Bindung, s. BAEYER, Ann. 245, pag. 111.

Hexachlor-1-2 diketo-R-hexen, Hexachlordiketotetrahydrobenzol,

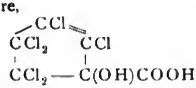


Bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin oder salzsaures o-Amidophenol in Eisessiglösung (4).

Darstellung. Man löst Brenzcatechin in 20 Thln. Eisessig und leitet, anfangs unter Kühlung, später wenn die Ausscheidung von Tetrachlorbrenzcatechin beginnt ohne diese, Chlor ein bis dasselbe reichlich im Ueberschuss vorhanden ist. Nach 1- bis 2 tägigem Stehen giesst man die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, um den in Lösung gebliebenen Theil zu gewinnen.

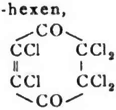
Die Darstellung aus salzsaurem o-Amidophenol geschieht in analoger Weise. Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin oder heissem Benzin. Ausbeute bis 80 % der Theorie (4).

Grosse, farblose oder schwach gelbliche Krystalle (aus Aether-Benzin). Enthält 2 Mol. Wasser, von denen es das eine im Vacuum, sowie beim Umkrystallisiren aus heissem Benzin verliert. Das Monohydrat giebt erst bei längerem Erhitzen auf 90—95° sein Wasser ab. In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, in Aetherdampf zerfliesslich. Der Körper mit 2 Mol. Wasser bildet bei 88° Tröpfchen und schmilzt unscharf bei 93°. Das Produkt mit 1 Mol. Wasser schmilzt nicht ganz scharf bei 98—99° (5). Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin liefern keine charakteristischen Verbindungen. Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorbrenzcatechin. Mit Anilin entsteht ein bei 236—237° schmelzender Körper. Aus Jodkalium wird Jod frei gemacht. In kohlensaurem und essigsaurem Natron löst sich das Diketon unter Bildung von Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure,



Beim Erwärmen mit Wasser löst es sich ebenfalls, jedoch wird die Säure sofort weiter zersetzt. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen die Aether der Säure.

Hexachlor-1·4-diketo-R-hexen,



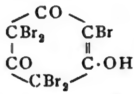
Entsteht aus Chloranil durch Einwirkung von Braunstein und Salzsäure (9).

Farblos; Schmp. 88°, in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol u. s. w. leicht löslich. Im Vacuum siedet es unzersetzt (bei 182—185° unter 55 Millim. Druck). Bei gewöhnlichem Luftdruck hoch erhitzt, spaltet es sich in Chloranil und Chlor. Bei der Reduction entsteht Tetrachlorhydrochinon; bei energischer Einwirkung von PCl_5 bildet sich Hexachlorbenzol, bei weniger energischer eine Phosphorchlorverbindung, welche mit Wasser einen Phosphorsäureäther, $C_6Cl_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ liefert. Aetznatron spaltet in Dichlormaleïnsäure, $\begin{matrix} CCl \cdot COOH \\ \| \\ CCl \cdot COOH \end{matrix}$ und wahrscheinlich Tetrachloräthan, $CCl_2H - CCl_2H$.

Anilid, $\begin{array}{l} CCl_2 - CO - CNHC_6H_5 \\ \mid \qquad\qquad\quad \Vert \\ CCl_2 - CO - CCl \end{array}$. Rothe Krystalle; Schmp. 144°. Bei der Reduction geht dasselbe in Anilidotrichlorchinon, $\begin{array}{l} CCl - CO - CNHC_6H_5 \\ \Vert \qquad\qquad\quad \Vert \\ CCl - CO - CCl \end{array}$, über. Alkali erzeugt aus dem Anilid eine Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \mid \\ CCl - N - CH \\ \Vert \qquad\qquad \Vert \\ CCl - CO - CCl \end{array} \quad (9).$$

Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat,

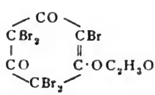
$C_6Br_5O_3H,\ H_2O =$  $,\ H_2O.$

Entsteht aus Phloroglucin durch Einwirkung von Brom (3).

Zur Darstellung versetzt man die warme Lösung von 10 Grm. Phloroglucin in 1000 Grm. Wasser mit 50 Grm. Brom, welche in der gleichen Menge Bromwasserstoffsäure gelöst sind und schüttelt bis zum Verschwinden des Broms. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Das so erhaltene Rohprodukt wird, wenn es ölige Beimengungen zeigt, stark abgepresst, in Aether gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, wobei dann das noch vorhandene Tribromphloroglucin zuerst in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Das Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat scheidet sich bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge in grossen Krystallen ab (3).

Bernsteingelbe, klare, scheinbar monokline Krystalle; Schmp. 119—120° unter Zersetzung. Das Pulver ist fast weiss, wird aber am Licht gelblich. In Wasser und Aether leicht löslich, weniger leicht in Chloroform und Eisessig, noch weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Ligroïn. Selbst im luftverdünnten Raum tritt bei 60—70° schon Zersetzung ein, ehe alles Wasser entwichen ist. Es löst sich in Sodalösung unter starkem Aufbrausen und Zersetzung. In wässriger Lösung scheidet es nach kurzer Zeit Tribromphloroglucin ab. Beim Erwärmen der Lösung entstehen Kohlensäure, gebromte Acetone und Tribromphloroglucin. Auf Zusatz von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure scheidet es sich aus der wässrigen Lösung in feinen Nadeln ab. Alkohol und essigsaures Natron führen ebenfalls Zersetzung herbei unter Bildung von Tribromphloroglucin. Letzteres entsteht glatt bei der Einwirkung von Zinnchlorür, Zinnbromür und schwefligsaurem Salz. Aus Jodkalium macht es Jod frei. Ueberschüssiges Bromwasser führt in Heptabromacetylaceton, $CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot COCBr_2H$, und etwas Octobromacetylaceton (Phlorobromin), $CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CBr_3$, über.

Acetylderivat,



In kohlensaurem Natron langsam löslich, wobei Bromoformgeruch auftritt. Färbt sich am Licht gelblich. Zinnbromür reducirt zu Acetyl-Tribromphloroglucin.

Rhodizonsäure, Dioxydichinoyl, s. Bd. VI, pag. 203.

Trichinoylhydrat, s. Bd. VI, pag. 205.

Heptamethylenverbindungen*).

Heptamethylen, $C_7H_{14} = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> CH_2$. Entsteht aus Suberonylalkohol beim Erhitzen mit dem 7 fachen Volum Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) auf 230—250° (1). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Benzolgeruch. Siedep. 98—101° (corr.) Spec. Gew. = 0·7791 (0°/0°). Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure, rothe Salpetersäure, sowie die Mischung beider lösen es nur sehr langsam.

Oxyheptamethylen, Suberonylalkohol, $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> CH(OH)$. Entsteht aus Suberon durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung (1). — Farblose Flüssigkeit von schimmeligem Geruch, unlöslich in Wasser; Siedep. 184—185° (bei 741 Millim. Druck). Spec. Gew. = 0·9595 (15/15°).

Phenylsuberonylurethan, $C_6H_{12}:CH \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. Aus Suberonylalkohol und Phenylcarbimid. — Vierseitige Prismen (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 85°.

Suberonylchlorid, $C_7H_{13}Cl$. Aus dem Alkohol durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure. Unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, leichter als Wasser.

Suberonyljodid, $C_7H_{13}J$. Aus dem Alkohol durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Schwerer als Wasser, zersetzt sich bei der Destillation. Mit alkoholischem Kali entsteht Suberonylen, C_7H_{12}, und etwas Suberonyläthyläther, $C_7H_{13} \cdot O \cdot C_2H_5$.

Ketoheptamethylen, Suberon, $C_7H_{12}O = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> CO$. Bildet sich bei der Destillation von Korksäure mit Kalk neben etwas Hexan (3, 4, 5).

Farblose Flüssigkeit, welche durchdringend nach Pfeffermünze riecht. Siedepunkt 179—181° (corr.). Bei der Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure scheint sich zunächst der Aldehyd der Pimelinsäure zu bilden, aus dem bei weiterer Einwirkung α-Pimelinsäure entsteht (5). Es nimmt leicht Brom auf; jedoch entwickelt das Additionsprodukt schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff. Beim Destilliren desselben mit Kali bildet sich ein bei 180—185° siedendes Oel, $C_7H_{12}O$ (6).

Cyanhydrin, $C_7H_{12}(OH)CN$. Aus Suberon und nascirender Blausäure (7). Mit concentrirter Salzsäure entstehen Oxysuberonsäure (oder Suberylglycolsäure), $C_7H_{12}(OH)CO_2H$ und zwei indifferente Körper vom Schmp. 179° resp. 130°.

Suberoxim, $C_6H_{12}:C:NOH$. Aus Suberon und Hydroxylamin (1). Löslich in Salzsäure. Durch Alkali wird es wieder ausgefällt. Im Ueberschuss des Alkali löslich.

Amidoheptamethylen, $C_7H_{13}NH_2 = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot NH_2$. Aus Suberoxim durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung (1). — Dicke Flüssigkeit von stark basischem Geruch.

Suberonylen, $C_7H_{12} = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> CH$. Bildet sich aus Suberonyljodid durch alkoholisches Kali (1). — Flüssig; Siedep. 114·5°. Besitzt ausgesprochenen Naphtengeruch. Mit Brom verbindet es sich zu einer schweren Flüssigkeit von starkem Terpentingeruch. BAURATH.

*) 1) MARKOWNIKOFF, Comptes rend. 110, pag. 466; Ber. 1890, pag. 282. 2) W. H. PERKIN jr. u. O. OBREMSKY, Ber. 1886, pag. 2045. 3) BOUSSINGAULT, Ann. 19, pag. 308. 4) TILLEY, Ann. 39, pag. 166. 5) R. S. DALE u. C. SCHORLEMMER, Ann. 199, pag. 144. 6) A. LADENBURG, Ber. 1881, pag. 2406. 7) A. SPIEGEL, Ann. 211, pag. 117.

Propargylverbindungen*) nennt man diejenigen Körper, welche das einwerthige ungesättigte Radikal, $C_3H_3 = CH \vdots C \cdot CH_2$, enthalten. Dieselben leiten sich demnach vom Allylen, $CH \vdots C \cdot CH_3$, so ab, dass ein Wasserstoff der CH_3-Gruppe durch andere Atomcomplexe ersetzt ist. Sie zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Acetylene, den Wasserstoff der CH-gruppe gegen Metall auszutauschen und so z. B. Silber- und Kupfersalze zu bilden. Die Halogene und die Elemente des Wassers nehmen sie ebenfalls leicht auf und bilden zwei Reihen von Additionsprodukten, die entweder zu den Allyl- oder den -Propylverbindungen gehören.

Der erste Repräsentant dieser Körperklasse war der Aethylester; derselbe wurde 1864 von Liebermann entdeckt, und Propargylester genannt. Das Propargyl C_3H_3 ist nicht existenzfähig, es polymerisirt sich sogleich zu

Dipropargyl, $C_6H_6 = CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$, das dem Benzol isomer, aber mit ganz andern Eigenschaften wie dieses ausgestattet ist.

Das Dipropargyl bildet sich bei der Destillation von Diallyltetrabromid, $(C_3H_5)_2Br_4$, mit überschüssigem festem Kali und Kochen des dabei entstehenden Dibromdiallyls, $(C_3H_4Br)_2$, mit alkoholischem Kali (1) nach folgenden Gleichungen:

I. $C_3H_5Br_2 - C_3H_5Br_2 + 2KOH = C_3H_4Br - C_3H_4Br + 2KBr + 2H_2O$,

II. $C_3H_4Br - C_3H_4Br + 2KOH = C_3H_3 - C_3H_3 + 2KBr + 2H_2O$.

Das Dipropargyl ist eine farblose, intensiv riechende, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die gegen 85° (1), 84—86° (2) siedet; bei der Destillation tritt theilweise Polymerisation unter Bildung eines explosiven Harzes ein; auch beim Stehen polymerisirt der Kohlenwasserstoff sich (4). Er brennt mit russender Flamme; Verbrennungswärme für gasförmiges Dipropargyl bei 19° = 883230 Cal. (2, 3); die Bildungswärme ist gleich — 96040 Cal. bei constantem Druck und gleich — 97200 Cal. bei constantem Volumen (2); für Gas = 82800 Cal. (3). Das Dipropargyl hat bei 12° das spec. Gew. 0·798, bei 18° 0·81; die Dampfdichte wurde gefunden zu 2·66 (Theorie 2·69) (1). Es ist unlöslich in Wasser, löst sich in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit brauner Farbe auf (3), rauchende Salpetersäure erzeugt nitrirte Harze.

Mit Silbernitrat erzeugt das Dipropargyl einen weissen, amorphen, sehr explosiven Niederschlag, $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$, der sich besonders im feuchten Zustande am Lichte leicht schwärzt.

Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bildet es ein amorphes, zeisiggelbes Salz, $Cu_2C_6H_4 + 2H_2O$. Aus beiden Salzen wird durch verdünnte Säuren

*) 1) Henry, Bull. de l'Académie royale des sciences de Belgique, t. 36, pag. 41; 37, pag. 36 (1873 u. 1874); Ber 5. pag. 456 u. 274; 6, pag. 956 u. 7, pag. 20; J. pract. Chem. (2) 8, pag. 54. 2) Thomsen, Ber. 15, pag. 328. 3) Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 91, pag. 781; Ber. 13, pag. 2416. 4) Henry, Ber. 14, pag. 402; Berthelot. Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 195. 5) Henry, Ber. 14, pag. 399. 6) Henry, Ann. de la Société scientifique de Bruxelles 1878. 7) Henry, Ber. 5, pag. 569; 6, pag. 728. 8) Brühl, Ann. Chem. 200, pag. 139; 235, pag. 76. 9) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 4, pag. 168; Ber. 19, pag. 77 Ref. 10) Henry, Compt. rend. 93, pag. 421; Ber. 14, pag. 2272. 11) Menschutkin, J. pr. Ch. (2) 24, pag. 49. 12) Liebermann, Ann. Chem. 135, pag. 287. 13) Baeyer, Ann. Chem. 138, pag. 196. 14) Oppenheim, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 372. 15) Liebermann u, Kretschmer, Ann. Chem. 158, pag. 230. 16) Baeyer, Ber. 18, pag. 2271. 17) Eltekoff, Ber. 10, pag. 1903. 18) Henry, Ber. 17, pag. 1132. 19) Paal u. Hermann, Ber. 22, pag. 3076.

der Kohlenwasserstoff frei gemacht, doch ist diese Methode zur Reinigung desselben nicht geeignet (5).

Dipropargyltetrabromid, $C_6H_6Br_4 = CHBr{:}CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr{:}CHBr$, entsteht durch direkte Vereinigung von Dipropargyl mit Brom. Es ist eine zähe, farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterm Geschmack, die sich am Lichte bräunt und nicht destillirbar ist. Spec. Gew. 2·464 bei 19°. Es ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Dipropargyloctobromid, $C_6H_6Br_8 = CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$, entsteht bei gelindem Erwärmen der vorigen Verbindung mit Brom. Es stellt ein weisses, krystallinisches Pulver (aus Aether) oder grosse, durchsichtige, asymmetrische Prismen oder Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff) dar, die stark lichtbrechend sind und schwach nach Campher riechen. Schmp. 140--41°. Unlöslich in Wasser.

Dipropargyltetrajodid, $C_6H_6J_4 = CHJ{:}CJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CJ{:}CHJ$, entsteht durch Einwirkung von Jod in Jodkalium auf Dipropargyl (5). Es bildet weisse oder gelblichweisse, glänzende, quadratische Prismen (aus Schwefelkohlenstoff) vom Schmp. 113°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff. Wird von alkoholischem Kali total zerstört.

Propargylalkohol, $C_3H_3OH = CH{:}C \cdot CH_2OH$, entsteht beim Kochen von Monobromallylalkohol, C_3H_4BrOH, mit wenig überschüssigem, wässrigem Kali. Ausbeute ca. 49% der theoretischen (6, 1, 7).

Der Propargylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Der Brechungsindex (8) beträgt bei 20° für rothes Wasserstofflicht 1·42796, für Natriumlicht 1·43064, für grünes Wasserstofflicht 1·43734, für den violetten Strahl des Wasserstofflichtes 1·44277, woraus sich die Molekularrefraktion = 14·83 ergiebt (Ber. 13·18). Siedepunkt 114—115°. Spec. Gew. bei 21° = 0·9628, bei 18·8° = 0·984 (Henry); bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° = 0·9715 (8); Dampfdichte = 1·88.

Der Propargylalkohol löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch kohlensaure Alkalien abgeschieden; man trocknet ihn auch über Kaliumcarbonat. Er verbrennt mit russender Flamme; seine Verbrennungswärme ist = 432090 Cal. für Dampf beim Siedep., = 431100 Cal. für Dampf bei 18°; daraus ergiebt sich die Bildungswärme = — 3500 Cal. bei constantem Druck, = — 4370 Cal. bei constantem Volumen (9).

Beim Erhitzen mit festem Aetzkali zerfällt der Alkohol glatt in Acetylen, Wasserstoff und Ameisensäure.

Er verbindet sich lebhaft mit Brom zu $CH_2OH - CBr = CHBr$; Bromwasserstoff erzeugt Monobromallylalkohol; ähnlich wirkt concentrirte Salzsäure.

Mit Phosphortrichlorid bildet der Alkohol Propargylchlorid, C_3H_3Cl (s. u.); mit Phosphortribromid Propargylbromid, C_3H_3Br (s. u.); Jod und amorpher Phosphor erzeugen das stechend riechende, in langen, feinen Nadeln krystallisirende Joddipropargylphosphit, $(C_3H_3J_2)_2HPO_3$ (Schmp. 48—49°). Beim Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber entsteht unter Wasseraufnahme Brenztraubenalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$ (10).

Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt Kohlendioxyd und Oxalsäure.

Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht das weisse Salz C_3H_3AgO; ammoniakalische Kupferchlorürlösung ruft einen zeisiggelben Niederschlag $(C_3H_3O_2)_2Cu_2$ hervor, der beim Erhitzen explodirt und aus welchem durch verdünnte Säuren Propargylalkohol regenerirt wird.

Mit Baryt verbindet sich der Alkohol lebhaft zu dem Salze $(C_3H_3O)_2Ba \cdot C_3H_4O$, das in kleinen, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslichen Blättchen krystallisirt.

Propargylacetat, Essigsäurepropargylester (6), $CH \vdots C \cdot CH_2O \cdot C_2H_3O$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propargylalkohol. Es ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 124—125° bei 750 Millim. Druck. Spec. Gew. bei 12° = 1·003 (6); bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, = 1·0052 (8). Die Dampfdichte wurde zu 3·37 gefunden (Theorie: 3·38). Der Brechungsindex beträgt bei 20° für die Wasserstofflinie H_α = 1·41796, für H_β = 1·42659, für H_γ = 1·43163, für die Natriumlinie D = 1·42047; daher die Molekularrefraction = 24·57 (Ber. 22·56) (8).

Die Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung fand MENSHUTKIN (11) = 29·5 (für Methylalkohol als Einheit = 80 in der ersten Stunde).

Beim Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber entsteht der Essigsäureester des Acetylcarbinols, $CH_3COCH_2O \cdot COCH_3$ (10).

Methylpropargylester, $C_4H_6O = C_3H_3 \cdot OCH_3$ (12), wurde zuerst von LIEBERMANN durch Kochen von Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, mit methylalkoholischem Kali dargestellt. Es bildet sich ferner bei der Destillation von Methylallylätherdibromür, $C_3H_5Br_2 \cdot OCH_3$ (aus Methylallyläther und Brom) mit Kali (1) und lässt sich durch Erhitzen von Methylmonobromallyläther, $C_3H_4Br \cdot OCH_3$, mit alkoholischem Kali bequem darstellen (6). — Der Ester stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich unangenehmem Geruch dar. Siedepunkt 61—62°. Spec. Gew. bei 12·5° = 0·83; Dampfdichte = 2·33 (ber. 2·41); die Verbrennungswärme für Dampf bei 18° ist = 603830 Cal., woraus sich die Bildungswärme zu — 10910 Cal. bei constantem Druck und zu — 12360 Cal. bei constantem Vol. berechnet (THOMSEN).

Verbindet sich direkt mit 2 Mol. unterchloriger Säure zu einem schweren, farblosen, undestillirbaren, sich schnell schwärzenden Oele, $C_3H_3 \cdot OCH_3 + 2ClOH$, das in Wasser nur wenig löslich ist (10). Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein citronengelber, gallertartiger Niederschlag, $C_3H_2AgOCH_3$, der durch Behandeln mit Jod in Jodkaliumlösung in

Methyljodpropargylester, $C_4H_5JO = C_3H_2J \cdot OCH_3$, übergeht. Gelbe Nadeln. Schmp. 12°.

Aethylpropargylester, $C_5H_8O = C_3H_3OC_2H_5$, entsteht bei mehrstündigem Kochen von Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, oder Brompropylenbromid, $C_3H_5Br \cdot Br_2$, (12), Trichlorhydrin (13), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromhydrin (14), $C_3H_5ClBr_2$, Epidichlorhydrin, $C_3H_4Cl_2$, oder Allylendibromid (15), $C_3H_4Br_2$, mit alkoholischem Kali; ferner bei Reduction der Aethylester von Propiolsäure und Diacetylendicarbonsäure mit Zink und Salzsäure (16).

Darstellung: 1. Tribromhydrin wird mit stark überschüssigem Aetzkali und so viel Alkohol als zur Lösung desselben gerade nothwendig gekocht; dann wird destillirt und der zuerst übergehende Alkohol mit Silbernitrat gefällt; der Niederschlag wird mit Ammoniak übergossen, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt (15).

2. Man kocht Aethyldibromhydrin, $C_3H_5Br_2 \cdot OC_2H_5$ (1), oder besser Aethylbromallylester, $C_2H_5O \cdot C_3H_4Br$ (6), mit alkoholischem Kali. Im letzteren Falle beträgt die Ausbeute etwa 50 % vom Ausgangsmaterial.

Der Aethylester ist eine farblose, penetrant riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·83 bei 7° oder 0·8326 bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° (8). Siedepunkt 81—85° (6); 80° (15); 82—84° (8). Die Dampfdichte wurde gefunden

= 41·8 (bezogen auf Wasserstoff, Theorie = 42) (15); = 2·88 (bezogen auf Luft; Ber. = 2·9) (6).

Der Brechungsindex (8) ist bei 20° für die Wasserstofflinie H_α = 1·40152; für H_β = 1·40964; für H_γ = 1·41439 und für die Natriumlinie D = 1·40390; daraus ergiebt sich die Molekularrefraction = 24·54 (ber. 22·30).

Der Ester löst sich wenig in Wasser; mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol.

Beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 140° zerfällt er leicht in Weingeist und Propargylalkohol (17).

Er verbindet sich direkt mit Brom zu Aethyldibromallylester, $C_3H_3Br_2OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wieder in den Propargylester übergeht.

Mit unterchloriger Säure bildet er die Verbindung $C_3H_3O \cdot C_2H_5 + 2HClO$, die in ihren Eigenschaften mit der entsprechenden Methylverbindung correspondirt.

Mit Wasser und Bromquecksilber entsteht der Aethylester des Acetylcarbinols, $CH_3COCH_2OC_2H_5$, eine farblose Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruch, dem spec. Gew. 0·92 bei 18°, der Dampfdichte 3·36 (ber. 3·52) und dem Siedep. 128°.

Giebt man in die alkoholische Lösung des Esters tropfenweise eine concentrirte Silbernitratlösung, so erhält man in Krystallflittern das in sehr viel Alkohol lösliche Salz $(C_3H_2Ag \cdot OC_2H_5)_2AgNO_3$; übergiesst man dasselbe mit Ammoniak, so erhält man daraus die amorphe Verbinduung $C_3H_2AgOC_2H_5$.

Beim Versetzen einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung mit einer alkoholischen Propargylesterlösung entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO \cdot C_2H_5)_2AgCl$, dem durch Ammoniak alles Chlorsilber entzogen werden kann, und der durch Salpetersäure in die Componenten zerfällt.

Das Kupfersalz $(C_3H_2OC_2H_5)_2Cu_2$ ist gelb, amorph und in Wasser schwer löslich.

Behandelt man die amorphe Silberverbindung mit Jod in Jodkalium, so erhält man

Aethyljodpropargylester, $C_3H_2J \cdot OC_2H_5$, das bei niederer Temperatur erstarrt und sich mit Brom oder Jod weiter verbindet.

Propargylisoamylester, $C_8H_{14}O = C_3H_3OC_5H_{11}$, wird durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Amylmonobromallylester dargestellt; er bildet eine farblose, wenig riechende Flüssigkeit, die bei 140—145° siedet. Spec. Gew. = 0·84 bei 12·8°. Dampfdichte = 4·35 (ber. = 4·67). Unlöslich in Wasser.

Propargylchlorid, C_3H_3Cl, wird durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Propargylalkohol erhalten (16). Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch; Siedep. gegen 60° (60 bis 65°). Spec. Gew. = 1·0454 bei 5°. Dampfdichte = 2·61 (ber. = 2·57). Unlöslich in Wasser.

Propargylbromid, $C_3H_3Br = CH:C \cdot CH_2Br$, entsteht neben seinem Bromwasserstoffadditionsprodukt $C_3H_3Br \cdot HBr$, bei Einwirkung von Phosphortribromid auf Propargylalkohol und, neben Monobromallylbromid, bei der Destillation von Tribromhydrin über gepulvertes Aetznatron (5, 6, 7).

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 88—90° siedet. Spec. Gew. = 1·59 bei 11°; = 1·52 bei 20°. Dampfdichte = 4·20 (ber. 4·11). Es vereinigt sich direkt mit Brom zu

Propargyltribromid (α, β, γ-Tribrompropylen), $CHBr:CBr \cdot CH_2Br$, eine

farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·53 bei 10°, die ihrerseits noch 2 At. Brom aufnimmt und so in

Propargylpentabromid, $CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$, übergeht, eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 3·01 bei 10°.

Erhitzt man das Propargylbromid mit alkoholischer Rhodankaliumlösung, so entsteht

Propargylsulfocyanid, C_3H_3CNS, eine ölige, nicht destillirbare Flüssigkeit von Senfölgeruch.

Propargyljodid, $C_3H_3J = CH \vdots C \cdot CH_2J$, wird durch Erwärmen von Propargylbromid mit alkoholischem Jodnatrium gewonnen (18).

Es ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack, die ca. bei 115° siedet. Spec. Gew. = 2·0177 bei 0°. Es löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Jod verbindet es sich leicht, besonders im Sonnenlichte zu

Propargyltrijodid, $CHJ:CJ \cdot CH_2J$, das in kleinen, farblosen, stechend riechenden Nadeln vom Schmp. 40—41° krystallisirt, die in Schwefelkohlenstoff und warmem Aether leicht löslich sind.

Mit Quecksilber verbindet sich das Propargyljodid leicht zu der krystallinischen Verbindung $C_3H_3 \cdot HgJ$.

Propargylamin, $C_3H_3NH_2 = CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (19), entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die bromwasserstoffsauren Salze von Dibrompropylamin und Bromallylamin nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } CH_2BrCHBrCH_2NH_2 \cdot HBr + 3NaOC_2H_5 = 3NaBr + 3C_2H_5OH + CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot NH_2,$$

$$\text{II. } CH_2:CBr \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr + 2NaOC_2H_5 = 2NaBr + 2C_2H_5OH + CH \vdots C \cdot CH_2NH_2.$$

Analog entstehen durch Behandlung der Monoalkyldibrompropylamine, $C_3H_5Br_2NHR$, mit Natriumalkoholat secundäre Alkylpropargylamine, z. B.:

$$\underset{\text{Isoamyldibrompropylamin}}{CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11} \cdot HBr} + 3NaOC_2H_5 = 3NaBr + 3C_2H_5OH + CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}.$$

Auch aus dem Propargylamin selbst lassen sich secundäre Amine darstellen, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung die betr. Alkylhalogene giebt:

$$CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot NH_2 + CH_3J = CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HJ.$$

Während das Proporgylamin selbst in freiem Zustande nicht darzustellen war, konnten seine Homologen als wasserlösliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten erhalten werden.

Diese Basen sind unbeständige Körper, die beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren vollständig zersetzt werden. Mit ammoniakalischer Silberlösung geben sie Silbersalze, die beim Erwärmen verpuffen.

Propargylamin, $C_3H_3NH_2$.

Darstellung: 4 Mol. Natrium werden in der 10—12fachen Menge absolutem Alkohol gelöst, in Einschmelzrohr oder Druckflasche gebracht und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Dibrompropylaminsalz versetzt. Man erhitzt das Gemisch $\frac{3}{4}$ Stunden im. Wasserbade und destillirt darauf den Röhreninhalt in vorgelegte, alkoholische Oxalsäurelösung. Es scheidet sich, bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen, reines, saures Oxalat aus Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Menge des Oxalats sich nicht weiter vermehrt Ausbeute ca. 50 § der Theorie.

Saures Oxalat, $C_3H_3 \cdot NH_2 \cdot C_2H_2O_4$, bildet weisse Nadeln (aus Alkohol), grosse, farblose Tafeln (aus Wasser). Schmp. 143°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol

Die verdünnte, wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Goldchlorid prächtig purpurroth.

Silbersalz entsteht als weisser, unlöslicher Niederschlag, wenn eine wässrige, ammoniakalische Lösung des Oxalats mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt wird. Verpufft beim Erhitzen. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei 230° unter totaler Zersetzung; ist lichtempfindlich.

Pikrat, $C_3H_3NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird aus alkoholischer Propargylaminlösung, wie sie durch Destillation des Reactionsproduktes (s. o.) gewonnen werden kann, und alkoholischer Pikrinsäurelösung in grossen, rothen Blättern oder Tafeln vom Schmp. 189° erhalten. Unlöslich in Aether.

Propargylaminchlorhydrat, $C_3H_3NH_2 \cdot HCl$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Aminlösung gewonnen und bildet weisse Blätter, die ziemlich lichtempfindlich und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Bromhydrat, $C_3H_3NH_2 \cdot HBr$, bildet farblose, durchsichtige, dünne Blättchen, die bei 130° zu sintern beginnen und bei 171° schmelzen, übrigens ebenfalls lichtempfindlich und unbeständig sind.

Methylpropargylamin, $C_3H_3NH \cdot CH_3$, entsteht als Jodhydrat bei Einwirkung von Jodmethyl auf Propargylamin in alkoholischer Lösung. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes scheidet Kaliumcarbonat die Base ab. Dieselbe bildet eine sehr flüchtige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruche.

Das Jodhydrat, $C_3H_3NH \cdot CH_3HJ$, bildet mehrere Centimeter lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Spiesse, die bei 83° schmelzen, sehr hygroskopisch sind und sich am Lichte unter Jodabscheidung bräunen.

Das Oxalat, $C_3H \cdot NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_2O_4$, bildet feine, weisse, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 141°.

Aethylpropargylamin, $C_3H_3 \cdot NHC_2H_5$, entsteht als Jodhydrat durch Zusammenbringen von alkoholischer Aminlösung mit Jodäthyl. Das Salz bildet lange, weisse, lichtempfindliche Nadeln.

Propylpropargylamin, $C_3H_3NH \cdot C_3H_7$, bildet sich als Bromhydrat aus Propylbromid und alkoholischem Propargylamin. Das Salz krystallisirt in Blättchen vom Schmp. 180°.

Isoamylpropargylamin, $C_3H_3 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$, entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf bromwasserstoffsaures i-Amyldibrompropylamin.

Das Oxalat, $C_8H_{15}N \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$, bildet (aus Wasser) kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 204°.

Das Bromhydrat, $C_3H_3NH \cdot C_5H_{11} \cdot HBr$, bildet perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. 186°. AHRENS.

Propiolsäuren.*) In diesem Artikel sind die Säuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2(C_nH_{2n-3}COOH)$ behandelt, soweit dies nicht schon an anderer Stelle geschehen.

*) 1) GEUTHER, Jahresber. 1871, pag. 575. 2) KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 2338. 3) FRIEDRICH, Ann. 219, pag. 342 u. f. 4) LAGERMARK, Ber. 12, pag. 853; Journ. russ. chem. Gesellsch. 12, pag. 290. 5) PINNER u. SCHAUMANN, Ber. 14, pag. 1081. 6) HOFMANN, Ann. 110, pag. 129. 6a) DOEBNER, Ber. 23, pag. 2376. 7) FITTIG u. BARRINGER, Ann. 161, pag. 307. 8) KACHEL u. FITTIG, Ann. 168, pag. 276. 9) FITTIG, STAHE, LANDSBERG u. ENGELHORN, Ann. 200. pag. 43. 10) LAGERMARK u. ELTEKOFF, Ber. 12, pag. 854. 11) MIELCK, Ann. 180, pag. 56. 12) WOLFF, Ann. 201, pag. 47. 12a) W. H. PERKIN, Jahresber. 1886, pag. 1400. 13) REBOUL, Compt. rend. 84, pag. 1233; Bull. Soc. chim. 29, pag. 228. 14) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 173. 15) SCHATZKY, Ber. 18, pag. 220 Ref. 16) HJELT, Ann. 216, pag. 73. 17) SPIEGEL, Ann. 211, pag. 119.

Die Propiolsäuren sind einbasiche Säuren der Fettreihe, die entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten oder zwei Paare von Kohlenstoffatomen in doppelter, z. B.

$$\underset{\text{Propiolsäure.}}{CH \equiv CCOOH}, \quad \underset{\text{Diallylessigsäure.}}{\begin{matrix} CH_2 = CHCH_2 \\ CH_2 = CHCH_2 \end{matrix} \!\!> CHCOOH.}$$

Entsprechend dieser Structur sind sie befähigt, sowohl zwei als vier Atome einwerthiger Elemente (Halogene u. s. w.) zu addiren. Durch Aufnahme von 2 einwerthigen Atomen wird ein Uebergang in die Oelsäurereihe, durch Addition von 4 Atomen ein solcher in die Essigsäurereihe bewirkt.

Allgemeine Bildungsweisen sind folgende:

1. Man entzieht den zweifach durch Halogen substituirten Säuren der Essigsäurereihe durch alkoholisches Kali 2 Moleküle Halogenwasserstoff oder den einfach substituirten Säuren der Oelsäurereihe 1 Molekül (Overbeck, Ann. 140, pag. 39), z. B.

$$\underset{\text{Dibromstearinsäure}}{C_{18}H_{34}Br_2O_2} - 2HBr = \underset{\text{Stearolsäure}}{C_{18}H_{32}O_2}$$

$$\underset{\text{Bromölsäure}}{C_{18}H_{32}BrO_2} - HBr = \underset{\text{Stearolsäure.}}{C_{18}H_{32}O_2}$$

2. Man behandelt die Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Kohlensäure (Lagermarck, Ber. 12, pag. 853), z. B.

$$\underset{\text{Allylennatrium}}{CH_3C \equiv CNa} + CO_2 = \underset{\text{Tetrolsäure.}}{CH_3C \equiv CCOONa}$$

Propargylsäure (Propiolsäure), s. Bd. II, pag. 266.

Tetrolsäure, $CH_3C \equiv CCOOH$, ist von Geuther entdeckt und entsteht, wenn den isomeren, aus Acetessigester darstellbaren β-Chlorcrotonsäuren, $CH_3CCl = CHCOOH$, Halogenwasserstoff unter Einwirkung von Kalilauge entzogen wird (1, 2, 3). Sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Allylennatrium (4) und von Natrium und Kohlensäure auf Allylenchlorid (5).

Krystallisirt in Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 76°. Siedet bei 203° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Allylen und Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Vereinigt sich bei gew. Temperatur mit 2 At. Brom und 4 At. Chlor und liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem

---

18) Karfft, Ber. 11, pag. 1414. 19) Loss, Ann. 202, pag. 324. 20) Masino, Ann. 202, pag. 175. 21) Geuther u. Frölich, Ann. 202, pag. 304. 22) Schröder, Ann. 143, pag. 27. 23) Cloëz, Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 286; 28, pag. 24; Jahresber. 1878, pag. 737. 24) Overbeck, Ann. 140, pag. 49. 25) Limpach, Ann. 190, pag. 294. 26) Marasse, Ber. 2, pag. 359. 27) Hausknecht, Ann. 143, pag. 40. 28) Sacc, Ann. 51, pag. 213. 29) Schüler, Ann. 101, pag. 252. 30) Mulder, Jahresber. 1865, pag. 323. 31) Süssenguth, Jahresber. 1865, pag. 326. 32) Oudemans, Jahresber. 1858, pag. 304. 33) Aronstein u. Holleman, Ber. 22, pag. 1182. 34) Faworski, Ber. 21, pag. 177 Ref. 35) Zincke u. Küster, Ber. 21, pag. 2728; 22, pag. 494. 36) K. Peters, Monatsh. 7, pag. 552. 37) Dieff und Reformatzky, Ber. 20, pag. 1211. 38) Reformatzky, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 529. 39) Hazura, Wiener Monatsh. 9, pag. 180. 40) Hazura u. Grüssner, Monatsh. 9, pag. 469 u. 952. 41) Baum u. Hazura, Monatsh. 9, pag. 459. 42) Hazura, Monatsh. 9, pag. 180. 43) Hazura, Monatsh. 7, pag. 637. 44) Hazura, Monatsh. 8, pag. 147. 45) Hazura und Friedreich, Monatsh. 8, pag. 156. 46) Hazura, Monatsh. 8, pag. 260. 47) Baum und Hazura, Monatsh. 7, pag. 216. 48) Hazura und Grüssner, Monatsh. 9, pag. 198. 49) Hazura, Monatsh. 10, pag. 190. 50) Hazura und Grüssner, Monatsh. 9, pag. 944. 51) Hazura und Grüssner, Monatsh. 10 pag. 242. 52) Norton u. Richardson, Ber. 20, pag. 2735.

Kalium Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure (4). Durch Natrium wird sie in heisser, methylalkoholischer Lösung zu Buttersäure reducirt, durch Natriumamalgam in wässriger Lösung zu Crotonsäure (33).

Die Salze sind fast alle löslich. Das in besenartig vereinigten Prismen krystallisirende charakteristische Zinksalz, $(C_4H_5O_2)_2Zn$, enthält 1 Mol. (4) oder 2 Mol. (3) Krystallwasser. Andere Salze (4).

Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH (35).

Sorbinsäure, C_5H_7COOH, (wahrscheinlich $CH_3CH=CH-CH=CH$ $COOH$ (6a) hat ihren Namen von ihrem Entdecker A. W. HOFMANN (6) wegen ihrer Gewinnung aus den Vogelbeeren erhalten.

Der Saft der Vogelbeeren, wie er zur Gewinnung der Aepfelsäure dient, wird mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Kalkmilch gekocht. Man trennt nach dem Erkalten vom äpfelsauren Kalk. Die Flüssigkeit liefert nach dem Versetzen mit Schwefelsäure ein stark saures Destillat, welches nach der Neutralisation mit Soda eingedampft und sodann wieder mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird. Man erhält so das sogen. Vogelbeeröl, das der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Nach HOFMANN enthält dieses Oel der Hauptsache nach eine von Sorbinsäure verschiedene Säure, die Parasorbinsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und durch Erhitzen mit festem Kalihydrat, Kochen mit concentrirter Salzsäure, Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Sorbinsäure übergeht. Nach FITTIG und BARRINGER (7) ist diese Säure bereits fertig gebildet im Vogelbeeröl enthalten, und die abweichenden Eigenschaften der Parasorbinsäure sind durch vorhandene Verunreinigungen bedingt.

Zur Darstellung der Sorbinsäure aus dem Vogelbeeröl wird dieses mit festem Kalihydrat auf 100° erhitzt und aus der alkalischen Lösung die Sorbinsäure durch Salzsäure gefällt.

Die Sorbinsäure krystallisirt aus heissem, sehr stark verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 134·5°. Sie siedet bei 228° unter Zersetzung in harzartige Produkte.

Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, mässig in heissem, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$, übergeführt (7). In Schwefelkohlenstofflösung mit Brom zusammengebracht, vermag sie 2 und 4 At. zu addiren unter Bildung einer Dibromhydrosorbinsäure, resp. einer Tetrabromcapronsäure, $C_6H_8Br_4O_2$ (7, 8). Rauchende Bromwasserstoffsäure führt sie in eine Dibromcapronsäure über (9), mit Jodwasserstoff liefert sie Monojodcapronsäure, $C_6H_{11}JO_2$ (9), welche durch nascenten Wasserstoff zu normaler Capronsäure reducirt wird (9). Durch Phosphorpentachlorid wird sie in das Chlorid übergeführt (6). Durch übermangansaures Kalium wird sie in stark verdünnter Lösung und bei niedriger Temperatur unter Bildung von Acetaldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure und Traubensäure oxydirt (6a).

Die Alkalisalze der Sorbinsäure sind in Wasser leicht löslich. — Das Baryumsalz, $(C_6H_7O_2)_2Ba$, wird aus der heissen, wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Schuppen abgeschieden. — Calciumsalz, $(C_6H_7O_2)_2Ca$. — Das Silbersalz fällt krystallinisch.

Sorbinsäure-Aethylester, $C_5H_7COOC_2H_5$. Siedep. 195·5° (6).

Propylacetylencarbonsäure, $CH_3CH_2CH_2C\equiv CCOOH$, entsteht bei der Einwirkung trockner Kohlensäure auf Propylacetylennatrium unter Aether. — Destillirt unter 20 Millim. Druck bei 125°; Schmp. 27°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu federförmigen Krystallen. Schwer löslich in Wasser, aber trotzdem an der Luft zerfliesslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zerfällt beim Erwärmen in Propylacetylen und Kohlensäure (34).

Natriumsalz, $C_6H_7O_2Na$. — Kupfersalz, $(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$. — Silbersalz. Fällung, die sich sofort in Valerylensilber und Kohlensäure zersetzt (34).

Isosorbinsäure, $(CH_3)_2CHC \equiv CCOOH$, entsteht beim Behandeln der aus Isopropylacetylen, $(CH_3)_2CHC \equiv CH$, bei der Einwirkung von Natrium entstehenden Verbindung mit Kohlensäure (10). Schmp. 38°. Siedep. 106—107° bei 20 Millim. Druck (34). Verbindet sich mit 2 Mol. Bromwasserstoffsäure zu einer Säure $C_5H_9Br_2COOH$ (10).

Säure $C_6H_8O_2$ aus Brenzterebinsäuredibromid (11).

Butylacetylencarbonsäure, $C_4H_9C \equiv CCOOH$, entsteht aus Butylacetylennatrium bei der Einwirkung von Kohlensäure. — Siedep. 135°. Erstarrt bei —20° noch nicht (34).

Diallylessigsäure, $CH(C_3H_5)_2COOH$, kann aus dem Diallylacetessigester, $CH_3COC(C_3H_5)_2COOC_2H_5$ (s. Bd. I, pag. 19), durch Zersetzen mit concentrirter, wässriger Kalilauge (12, 13), sowie durch Erhitzen von Diallylmalonsäure, $C(C_3H_5)_2(COOH)_2$ (s. Bd. VII, pag. 52), am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (14) dargestellt werden und bildet sich auch bei der Reduction der Joddiallylessigsäure (s. unten) (15).

Diallylessigsäure bildet eine farblose, unangenehm riechende, bei 221—222° (12) [bei 227—227·5° corr. (12a)] siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9495 bei 25° gegen Wasser von 17·5°. Fast unlöslich in Wasser. Mit den Wasserdämpfen flüchtig (12). Spec.-magnet. Rotation (12a). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie Oxalsäure, bei Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 Tricarballylsäure. Die Säure addirt Bromwasserstoffsäure unter Bildung des Bromoctolactons $C_8H_{13}BrO_2$, Brom unter Bildung des Tribromoctolactons $C_8H_{11}Br_3O_2$ (16).

Diallylessigsaures Kalium. Zerfliessliches Salz (12).

Diallylessigsaures Baryum. Amorph. Leicht löslich (12).

Calciumsalz, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in feinen, glänzenden Blättchen aus und ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem (12).

Silbersalz, $C_8H_{11}O_2Ag$, fällt in farblosen, lichtbeständigen Schüppchen und ist auch in siedendem Wasser schwer löslich (12). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0·410 Grm. bei Siedehitze 0·754 Grm. des Salzes (14).

Diallylessigsäureäthylester, $C_8H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$. Siedep. 195° (13).

Joddiallylessigsäure, $(C_3H_5)_2CJCOOH$, entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Diallyloxalsäure (Diallyloxyessigsäure), $(C_3H_5)_2C(OH)COOH$, in rauchender Jodwasserstoffsäure. — Krystalle, welche in alkoholischer, mit Schwefelsäure sauer gehaltener Lösung durch Natriumamalgam zu Diallylessigsäure reducirt werden (15).

Suberencarbonsäure, $C_7H_{11}COOH$ (17).

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$. Durch Erhitzen des Dibromids der Undecylensäure, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, mit alkoholischem Kali auf 180° dargestellt. — Schmelzpunkt 59·5°. Krystallisirt aus heissem Wasser und aus sehr verdünntem Weingeist in dünnen, glänzenden Blättchen, ist sehr schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich. Nicht unter gewöhnlichem Druck, wohl aber im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure liefert sie Azelainsäure, $C_9H_{16}O_4$ (18).

Undecolsaures Baryum, $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ba$. Warzige Krusten. Löslich in 212 Thln. Wasser von 15·5°.

Calciumsalz, $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$. Verliert sein Wasser bei 120°.

Silbersalz, $C_{11}H_{17}O_2 \cdot Ag$ (18).

Aethyldiäthenylisopropylessigsäure, $C_{11}H_{18}O_2 = C_4H_6(C_2H_5)(C_2H_3)_2COOH$ (?) (19).

Myristolsäure, $C_{14}H_{24}O_2$. Schmp. 12° (20).

Dibrommyristolsäure, $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ (20).

Diamenylvaleriansäure, $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_7(C_5H_9)_2COOH$ (?). Siedepunkt 300—306° (21).

Palmitolsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, bildet sich aus den Bibrompalmitinsäuren (Bd. IV, pag. 172) unter der Einwirkung alkoholischen Kalis. — Bildet feine, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 42° und ist nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und in Aether leicht löslich. Vereinigt sich sowohl mit 2 als 4 At. Brom. Rauchende Salpetersäure oxydirt sie zu Korksäure, Korksäurealdehyd und Palmitoxylsäure, $C_{16}H_{28}O_4$ (22).

Kalium- und Natriumsalz bilden nach dem Trocknen harte, nicht krystallinische Massen; das Ammoniumsalz bildet undeutliche Krystalle, die beim Liegen an der Luft Ammoniak abgeben.

Baryumsalz, $(C_{16}H_{27}O_2)_2Ba$. Fällt aus heissem, absolutem Alkohol als körnig krystallinische Masse.

Silbersalz, $C_{16}H_{27}O_2Ag$. Lichtempfindliche, farblose Fällung (22).

Brompalmitolsäure, $C_{16}H_{27}BrO_2$. Durch Bromwasserstoffabspaltung aus Tribrompalmitinsäure mit Hilfe alkoholischen Kalis dargestellt (22).

Eläomargarinsäure, $C_{17}H_{30}O_2$, findet sich als Glycerid im Oel der Samen von Eläococca-vernicia und wird daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnen. — Die Säure krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, die bei 41° schmelzen. Verharzt an der Luft unter Sauerstoffaufnahme. In Lösung in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Alkohol verwandelt sie sich unter dem Einfluss des Sonnenlichts in die isomere, bei 71° schmelzende Eläostearinsäure. Daneben entstehen kleine Mengen Eläolsäure. Die Eläostearinsäure findet sich auch in dem durch Belichtung oder andere Einflüsse fest gewordenen Eläococcaöl. Erhitzt man Eläomargarinsäure oder Eläostearinsäure auf 175—180° in Röhren, welche Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure enthalten, so verwandeln sie sich in die isomere flüssige Eläolsäure, welche gleichfalls in dem fest gewordenen Eläococcaöl sich findet (23).

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, entsteht bei der Einwirkung alkoholischen Kalis auf Bromölsäure, $C_{18}H_{33}BrO_2$, oder die aus Oelsäure und Elaïdinsäure durch Addition von Brom sich bildenden Dibromstearinsäuren, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (24). — Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zolllangen Prismen vom Schmp. 48°. Sie lässt sich fast unzersetzt destilliren. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem und in Aether leicht löslich. Verbindet sich mit 2 und 4 At. Brom. Nascirender Wasserstoff ist ohne Einwirkung auf die Säure (24). Der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unterworfen, liefert dieselbe nach OVERBECK (24) Stearoxylsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$, und den Aldehyd dieser Säure, $C_9H_{16}O_3$. Nach LIMPACH (25) entstehen bei dieser Reaction wohl die beiden ersten Körper, jedoch nicht der Azelaïnaldehyd, sondern ausserdem Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, und Dinitrosopelargonsäure. Auch bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung liefert sie Stearoxylsäure neben Korksäure (40). Schmelzendes Kalihydrat führt sie bei höherer Temperatur in Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, bei niedrig gehaltener Temperatur in Hypogäsäure (?), $C_{16}H_{30}O_2$, über (26).

Die Salze der Stearolsäure krystallisiren im Allgemeinen gut und haben die Eigenschaft, beim Zerreiben stark elektrisch zu werden.

Ammoniumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern oder grossen, rhombischen Tafeln.

Kalium- und Natriumsalz krystallisiren schwierig, das

Baryumsalz, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum und scheidet sich aus kochendem Alkohol krystallinisch aus.

Calciumsalz, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ca + H_2O$. Ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus solchem in concentrisch gruppirten Nadeln.

Silbersalz, $C_{18}H_{31}O_2 \cdot Ag$, fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber als körniger Niederschlag, der sich am Lichte langsam schwärzt (24).

Leinölsäure wurde zuerst von SACC (28) durch Verseifen des Leinöls dargestellt, in welchem sie sich als Glycerid findet. SCHÜLER (29) untersuchte sie eingehender und ertheilte ihr die Formel $C_{16}H_{28}O_2$, die MULDER (30) bestätigte, während SÜSSENGUTH (31) ihr die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ zuschreibt. Nach PETERS (36) besitzt die nach SCHÜLER dargestellte Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und liefert dementsprechend bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure Stearinsäure. Auch DIEFF und REFORMATZKY (37, 38) gelangen zu dem gleichen Resultat, während HAZURA auf Grund des Ergebnisses von Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung, welche er und seine Mitarbeiter anstellten (s. unten), annimmt, dass die Leinölsäure aus einem Gemenge von vier Säuren besteht — Oelsäure $(C_{18}H_{34}O_2)$, Linolsäure $(C_{18}H_{32}O_2)$, Linolen- und Isolinolensäure $(C_{18}H_{30}O_2)$ (39).

Darstellung. Die Verseifung des Leinöls wird mit schwacher Natronlauge eingeleitet und mit möglichst starker Lauge zu Ende geführt. Nach mehrmaligem Aussalzen und möglichster Befreiung von der Lauge wird die Seife in viel Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium gefällt. Die Kalkseife wird ausgewaschen, durch Pressen möglichst vom Wasser befreit und mit Aether einige Zeit stehen gelassen. Das Kalksalz der beim Verseifen des Leinöls entstehenden flüssigen Säure geht leicht in Lösung, während das Kalksalz der neben der flüssigen vorhandenen festen Säure zurückbleibt und durch Filtration getrennt wird. Das im Filtrat befindliche Kalksalz wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung der Säure von der wässrigen Schicht getrennt und der Aether im Wasserstoffstrome bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Zur Reinigung wird die zurückbleibende Säure in weingeistiger Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und durch Zusatz von Chlorbaryum in das Baryumsalz übergeführt. Das letztere wird nach dem Auswaschen und Pressen mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung setzt es sich allmählich in kleinen Warzen und Körnern ab. Nachdem man durch event. noch mehrmaliges Umkrystallisiren das Baryumsalz gereinigt hat, wird es mit alkoholfreiem Aether übergossen, mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, und von der getrennten ätherischen Lösung der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt (29). — Durch Ueberführen in den Aethylester (s. unten) und Verseifen desselben nach seiner Reinigung durch Destillation kann die Säure von Beimengungen befreit werden (38).

Die Leinölsäure bildet ein kaum gelblich gefärbtes, fast geruchloses Oel, das in Wasser unlöslich ist, löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch und wird zähflüssig (29). Produkte der Oxydation an der Luft (30, 41). Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird sie röthlich und dickflüssig, liefert jedoch keinen festen Körper (29). Verhalten bei der Destillation (52, 48, 38). Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung liefert die Leinölsäure Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure), $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ und Azelaïnsäure (HAZURA, REFORMATZKY). Nach HAZURA entstehen ausser diesen Säuren noch Linusinsäure (Hexaoxystearinsäure), $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$, eine Isolinusinsäure und Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ (43, 45, 46, 42, 38).

Wird die Bildung der Sativinsäure, $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$, bei der Oxydation der in den Fetten sich vorfindenden Säuren mit übermangansaurem Kalium als Kriterium für die Anwesenheit der Leinölsäure (Linolsäure nach HAZURA) betrachtet, so findet sich dieselbe ausser im Leinöl in den folgenden trocknenden und nicht trocknenden Oelen: Im Hanföl (47), Mohnöl, Nussöl (45), Cottonöl (48), Sonnenblumenöl (49), Olivenöl, Erdnussöl (50, 51), Mandelöl, Sesamöl (51).

Die Salze der Leinölsäure sind bis auf das Zinksalz sehr unbeständig und oxydiren sich sehr leicht an der Luft. Sie sind im Allgemeinen unkrystallinisch und ausser den Alkalisalzen in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und in Aether (38).

Baryumsalz, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$ (36).

Zinksalz, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Zn$. Pulver von blassgelblicher Farbe. In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus der heissen, alkoholischen Lösung in Warzen. Im Gegensatz zu den anderen Salzen der Leinölsäure sehr beständig (38).

Leinölsäureäthylester, $C_{17}H_{31}COOC_2H_5$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Destillirt unter 180 Millim. Druck bei 270—275°. Fast farblose, ein wenig fluorescirende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 20° 0·8865, bezogen auf Wasser von 4°. Durch übermangansaures Kalium wird der Ester nicht verändert, jedoch wird er unter dem Einfluss der Luft, wenn auch nur sehr langsam, oxydirt. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird er leicht verseift (38).

Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$, bildet sich aus dem Dibromid der Erucasäure, $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, bei der Einwirkung alkoholischen Kalis. — Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 57·5°. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol, schwerer in verdünntem, nicht in Wasser.

Durch Natriumamalgam wird sie nicht reducirt. Sie addirt sowohl 2 als 4 At. Brom. Salpetersäure oxydirt die Behenolsäure zu Brassylaldehyd, $C_{11}H_{20}O_3$, rauchende Salpetersäure erzeugt denselben Körper neben Dioxybehenolsäure, $C_{22}H_{40}O_4$, und Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$ (27).

Die Salze sind zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph und mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich.

Kalium- und Natriumsalz bilden kleine, warzenförmige Krystalle. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen.

Baryumsalz, $(C_{22}H_{39}O_2)_2Ba$.

Magnesiumsalz, $(C_{22}H_{39}O_2)_2Mg + 3H_2O$. Krystallisirt aus siedendem Alkohol und schmilzt bei 130° unter Verlust des Krystallwassers.

Silbersalz, $C_{22}H_{39}O_2 \cdot Ag$. In Wasser und Alkohol unlöslich (27).

RÜGHEIMER.

*) **Propionsäure,** (Metacetonsäure, Aethylcarbonsäure, Methylessigsäure), $C_3H_6O_2$. Die Propionsäure wurde 1844 von GOTTLIEB (1) durch Oxydation des Metacetons, eines Gemenges von Propylaldehyd, Dimethylfurfuran und kohlenwasserstoffartigen Produkten (2), welches man durch Destillation von Zucker mit Kalk erhält, dargestellt, und nach ihrer Entstehung Metacetonsäure genannt. Er erhielt sie auch durch Einwirkung von starker Kalilauge auf Rohrzucker,

*) 1) GOTTLIEB, Ann. Chem. 52, pag 121. 2) FISCHER u. LAYCOCK, Ber. 22, pag. 101. 3) NÖLLNER, Ann. Chem. 38, pag. 299. 4) NICKLÈS, Ann. Chem. 61, pag. 343. 5) DUMAS, MALAGUTI u. LEBLANC, Compt. rend. 25, pag. 781. 6) LIMPRICHT u. USLAR, Ann. Chem. 94, pag. 323. 7) ANDERSON, Jahresb. 1866, pag. 310. 8) BARRÉ, Jahresb. 1869, pag. 515. 9) BECHAMP, Ann. Chem. 130, pag. 364. 10) RENARD, Compt. rend. 103, pag. 157. 11) FRANKLAND u. KOLBE, Ann. Chem. 65, pag. 300. 12) PIERRE u. PUCHOT, Ann. chem. phys. (4) 28, pag. 75. 13) WANKLYN, Ann. Chem. 107, pag. 125. 14) KOLBE, Ann. Chem. 113, pag. 298.

Stärke, Gummi und Mannit. Schon 1841 hatte Nöllner (3) bei der Gährung von Calciumtartrat eine Säure bemerkt, die er wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Essigsäure Pseudoessigsäure nannte. Berzelius hielt dieselbe für ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure, Nicklès (4) für eine Verbindung dieser beiden Säuren und legte ihr in Folge dessen den Namen Butteressigsäure bei. Dumas, Malaguti und Leblanc (5) kamen zu dem Resultate, dass diese Säure, besonders wegen ihres constanten Siedepunktes, einheitlich sei und erklärten sie für identisch mit Metacetonsäure. Sie gaben den beiden, ihrer Ansicht nach identischen Säuren den Namen Propionsäure. Als dann später Limpricht und Uslar (6) in der Nöllner'schen Säure ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure erkannten, wurde der Name Propionsäure für die Gottlieb'sche Säure beibehalten und verdrängte den Namen Metacetonsäure gänzlich.

In der Natur ist die Propionsäure nur spärlich aufzufinden. Sie findet sich im Schweisse, im Holzessig (7, 8) in den Früchten von Gingko biloba (9), ziemlich reichlich neben homologen Säuren im Theer aus Colophonium (10).

Ausser nach den schon oben erwähnten Bildungsweisen ist die Propionsäure noch auf mannichfache andere Weise erhalten worden. Von Wichtigkeit ist besonders ihre Entstehung aus Cyanäthyl mit Alkalien und Säuren (11)

$$C_2H_5CN + 2H_2O = C_2H_5COOH + NH_3,$$

und aus Propylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure (12), welch' beiden Reactionen sich auch zu ihrer Darstellung eignen (s. u.).

Ferner erhält man sie aus Natriumäthyl und Kohlensäure (13)

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5COONa,$$

beim Erhitzen von Zinkäthyl mit flüssiger Kohlensäure auf 150—160° neben Diaethylketon und Zinkcarbonat (142), beim Erhitzen von Jodäthyl in ätherischer Lösung mit Zink und wasserfreiem, kohlensaurem Kalium im Rohr auf 170° (14), beim Einleiten von trockenem Kohlenoxyd in eine auf dem Wasserbade erwärmte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat (15)

$$C_2H_5ONa + CO = C_2H_5COONa,$$

jedoch in diesem Falle nur in sehr geringer Menge, mit besserer Ausbeute durch Einwirkung von trockenem Kohlenoxyd auf alkoholfreies Natriumäthylat bei 190°,

15) Hagemann, Ber. 4, pag. 877. 16) Frölich, Ann. Chem. 202, pag. 290. 17) Van't Hoff, Ber. 6, pag. 1107. 18) Linnemann, Ann. Chem. 125, pag. 317. 19) Lautemann, Ann. Chem. 113, pag. 217. 20) Wislicenus, Ann. Chem. 126, pag. 229. 21) Seekamp, Ann. Chem. 133, pag. 253. 22) Byck, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 21. 23) Neubauer, Ann. Chem. 106, pag. 67. 24) Chiozza, Ann. Chem. 86, pag. 262. 25) Strecker, Ann. Chem. 92, pag. 80. 26) Fitz, Ber. 11, pag. 1896; 12, pag. 479; 17, pag. 1190. 27) Redtenbacher Ann. Chem. 57, pag. 174. 28) Gorup, Ann. Chem. 125, pag. 211. 29) Beckurts u. Otto, Ber. 10, pag. 262. 30) Linnemann, Ann. Chem. 160, pag. 217. 31) Pettersson, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 295. 32) Zander, Ann. Chem. 224, pag. 62. 33) Zander, Ann. Chem. 214. pag 174. 34) Pawlewski, Ber. 16, pag. 2634. 35) Renard, Compt. rend. 104, pag. 913. 36) Sestini, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 34. 37) Fitz, Ber. 13, pag. 1312; 14, pag. 1084. 38) Mixter, Amer. Chem. Journ. 8, pag. 343—346; Ber. 20, R. pag. 208. 39) Zepharovich, Wien. Acad. Ber. (2) 77, pag. 614. 40) Schumann, Pogg. Ann. (2) 12, pag. 41. 41) Elsässer, Ann. Chem. 218, pag. 313 u. f. 42) R. Schiff, Ann. Chem. 220, pag. 110. 43) Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, pag. 684. 44) Linnemann, Ann. Chem. 161, pag. 194. 45) Rübenkamp, Ann. Chem. 225, pag. 276. 46) Perkin, Chem. Soc. Journ. 45, pag. 505. 47) Geuther, Ann. Chem. 226, pag. 225. 48) Perkin, Jahresber. 1875, pag. 520. 49) Sestini, Bull. soc. chim. 11, pag. 468. 50) Brühl, Ann. Chem. 203, pag. 14. 51) Lobry, Rec. trav. chim.

neben Ameisensäure und Essigsäure (16), analog in geringer Menge bei der Destillation von trockenem oxalsaurem Kali und Natriumäthylat (17), in welchem Falle ohne Zweifel auf letzeres das nascirende Kohlenoxyd einwirkt. Man erhält sie auch aus Acrylsäure durch Reduction mit Natriumamalgam (18), aus der Milchsäure (19) und der Brenztraubensäure (20) durch Reduction mit Jodwasserstoff. Bernsteinsäure zerfällt bei Gegenwart von Uranoxyd im Sonnenlichte in Kohlensäure und Propionsäure (21), ebenso die Isobernsteinsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (22). Die Propionsäure bildet sich ferner bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit Kaliumpermanganat (23), wie sie überhaupt unter den Oxydationsprodukten von Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalte mehrfach aufgefunden wurde. Sie entsteht beim Schmelzen mancher ungesättigten Säuren, z. B. Angelicasäure (24) mit Aetzkali. Auch bei Gährungs- und Fäulnissprocessen ist häufig das Auftreten von Propionsäure beobachtet, so bei der durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem oder äpfelsaurem Kalk (25, 26) und bei der Gährung des Glycerins mit Hefe (27). Aus Glycerin entsteht sie auch durch Oxydation mittelst Ozon bei Gegenwart von Alkali (28).

Darstellung. 1. Aus Cyanäthyl. Je 50 Grm. Cyanäthyl werden in einem Kolben mit angefügtem Steigerohr mit 150 Grm. eines Gemisches aus 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser auf 100° erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit die anfangs ganz klare Flüssigkeit unter Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht nicht mehr zunimmt (bei Anwendung von 50 Grm. nach ca. 2 Stunden), ist die Reaction beendigt. Man lässt auf ungefähr 50° erkalten, hebt die Fettsäure ab und reinigt sie durch einmalige Destillation. Ausbeute fast quantitativ (29).

2. Bequemer gewinnt man sie aus Propylalkohol. Zu einer Lösung von 400 Grm. Kaliumbichromat in 1100 Grm. Wasser, der man noch 50 Grm. Schwefelsäure hinzugefügt hat, giebt man allmählich unter guter Abkühlung ein erkaltetes Gemisch von 122 Grm. Propylalkohol, 500 Grm. Schwefelsäure und 500 Grm. Wasser. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, mit Natronlauge neutralisirt und das trockne Natriumsalz mit Schwefelsäure, der man $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser zugefügt hat, zerlegt (12).

Die Propionsäure ist eine ätzende, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 140·7° (corr.) siedet (30), in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei —23 bis —24° schmilzt (31). In Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich, wird jedoch

---

3, pag. 389. 52) CLAISEN und MORITZ, Ber. 13, pag. 2121. 53) HOFMANN, Ber. 15 pag. 981. 54) SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 512. 55) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 56) HOFMANN, Ber. 15, pag. 753. 57) DUPRÉ, Bull. soc. chim. 29, pag. 304. 58) MAZARRA, Gaz. chim. 12, pag 261. 59) LOVÉN, Journ. pr. Chem. (2) 29, pag. 367. 60) BUCHANAN, Ann. Chem. 148, pag. 169. 61) ULRICH, Ann. Chem. 109, pag. 268. 62) KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 344. 63) BRÜHL, Ber. 9, pag. 35. 64) WÜRTZ, Ann. Chem. 107, pag. 192. 65) BECKURTS, u. OTTO, Ber. 9, pag. 1592. 66) v. RICHTER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 449. 67) LINNEMANN, Ann. Chem. 163, pag. 95. 68) BECKURTS u. OTTO, Ber. 18, pag. 226. 69) HENRY, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 126. 70) KRESTOWNIKOW, Journ. russ. chem. Ges. 11, pag. 248. 71) LIPPMANN, Ann. Chem. 129, pag. 81. 72) BECKURTS u. OTTO, Ber. 9, pag. 1877. 73) KLIMENKO, Ber. 3, pag. 465. 74) BECKURTS u. OTTO, Ber. 11, pag. 386. 75) KLIMENKO, Ber. 5, pag. 477. 76) OTTO, Ann. Chem. 132, pag. 184. 77) WERIGO und OKULITSCH, Ann. Chem. 167, pag. 49. 78) WERIGO und WERNER, Ann. Chem. 170, pag. 163. 79) WICHELHAUS, Ann. Chem. 135, pag. 253; 143, pag. 1. 80) WERIGO u. MELIKOFF, Ber. 10, pag. 1499. 81) HENRY, Ber. 7, pag. 414. 82) WERIGO u. MELIKOFF, Ber. 12, pag. 178. 83) MELIKOFF, Journ. russ. chem. Ges. 13, pag. 163. 84) WERIGO und TANATAR, Ann. Chem. 174, pag. 367. 85) OTTO, Ann. Chem. 239, pag. 257. 86) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 67. 87) FRIEDEL und MACHUCA, Ann. Chem. 120, pag. 286. 88) KEKULÉ, Ann. Chem. 130, pag. 16. 89) VOLHARD

aus der Lösung mittelst Chlorcalcium als ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel abgeschieden und wurde wegen dieser Eigenschaft, als auch, weil ihre Salze sich fettig anfühlen, Propionsäure (πρῶτον πῖον, erstes Fett) genannt. Spec. Gew. = 1·0168 bei 0° (32), = 0·9961 bei 19° (30). Ausdehnungscoëfficient (33):

$$V = 1 + 0{\cdot}0010396t + 0{\cdot}0000015487t^2 + 0{\cdot}0000000043011t^3.$$

Kritische Temperatur 339·9° (34).

Salze der Propionsäure. Die Salze sind alle in Wasser löslich und krystallisiren meist gut. Beim Aufwerfen auf Wasser zeigen sie eigenthümliche Rotationserscheinungen. Sie sind den essigsauren Salzen ausserordentlich ähnlich, geben z. B. mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung und beim Kochen einen voluminösen Niederschlag, beim Erhitzen mit arseniger Säure den Geruch des Alkarsins. Die Trennung der Propionsäure von der Essigsäure wird am besten mittelst der Bleisalze bewerkstelligt (s. u.).

Kaliumsalz, $C_3H_5O_2K$ (25). Wird aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol in farblosen Blättern ausgeschieden. Aus der alkoholischen Lösung erhält man es durch Zusatz von Aether in glänzenden Schüppchen. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich und ohne Zersetzung schmelzbar. $C_3H_5O_2K + H_2O$ (35) scheidet sich beim Verdampfen der wässrigen Lösung zur Syrupconsistenz in zerfliesslichen Blättchen ab, die gegen 120° wasserfrei werden. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 178 Thle., bei 100° 309 Thle., 100 Thle. 95proc. Alkohols lösen bei 13° 22·2 Thle. und bei Siedetemperatur 26·4 Thle. des wasserfreien Salzes. Das saure Kaliumsalz (35) bildet zerfliessliche Krystallblättchen, die bei 100° noch keine Säure verlieren.

Natriumsalz, $C_3H_5O_2Na + H_2O$ (35). Zerfliessliche Krystallmasse, die bei 100° ihr Wasser verliert. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 99·1 Thle., bei 100° 187 Thle., 100 Thle. Alkohol (95%) bei 13° 4·4 Thle., bei Siedetemperatur 8·4 Thle. des wasserfreien Salzes. Ein saures Natriumsalz ist nicht bekannt.

Ammoniumsalz, $C_3H_5O_2(NH_4)$ (36), krystallisirt schwierig in langen, zarten Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, an der Luft zerfliesslich. Beim Erhitzen verliert es leicht Ammoniak und verwandelt sich in das saure Salz, $C_3H_5O_2(NH_4)\cdot C_3H_6O_2$, welches bei 130 bis 150° als Oel überdestillirt und beim Erkalten zu einer blättrigen Masse erstarrt.

Lithiumsalz, $C_3H_5O_2Li + H_2O$ (35). Weisse, an feuchter Luft zerfliessliche, an trockner Luft wasserfrei werdende Krystalle.

Baryumsalz, $(C_3H_5O_2)_2Ba$ (35). Durch Verdunsten seiner wässrigen Lösung erhält man es entweder mit $1H_2O$ in Form grosser, durchsichtiger Prismen, die bei 110° wasserfrei werden, oder mit $6H_2O$ in Form glänzender Nadeln, die an trockner Luft unter Abgabe von 3 Mol.

Ann. Chem. 242, pag. 163. 90) HENRY, Ann. Chem. 156, pag. 176. 91) BISCHOFF, Ann. Chem. 206, pag. 319. 92) SCHERKS, Monatsh. Chem. 2, pag. 541. 93) KASCHIRSKY, Journ. russ. chem. Ges. 13, pag. 81. 94) FRIEDEL u. MACHUCA, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 72. 95) PHILIPPI und TOLLENS, Ann. Chem. 171, pag. 315, 337. 96) CASPARY u. TOLLENS, Ann. Chem. 167, pag. 256. 97) LINNEMANN u. PENL, Ber. 8, pag. 1097. 98) MÜNDER u. TOLLENS, Ann. Chem. 167, pag. 222. 99) ZEPHAROVICH, Jahresber. 1878, pag. 693; HAUSHOFER, Jahresber. 1881, pag. 687. 100) CASPARY und TOLLENS, Ann. Chem. 167, pag. 241. 101) ZOTTA, Ann. Chem. 192, pag. 102. 102) MELIKOFF, Journ. russ. chem. Ges. 13, pag. 227. 103) MAUTHNER u. SUIDA, Monatsh. Chem. 2, pag. 98. 104) WEGER, Ann. Chem. 221, pag. 85. 105) CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 19, pag. 502. 106) MICHAEL u. NORTON, Amer. chem. Journ. 2, pag. 18. 107) HILL, Amer. chem. Journ. 3, pag. 116; HILL u. ANDREWS, ebendas. 4, pag. 180. 108) MABERY u. ROBINSON, Amer. chem. Journ 5, pag. 251. 109) HENRY, Ber. 7, pag. 757. 110) MABERY u. WEBER, Amer. chem. Journ. 4, pag. 104. 111) MABERY, Amer. chem. Journ. 5, pag. 255, 112) HILL u. MABERY, Amer. chem. Journ. 4, pag. 267. 113) MABERY u. NICHOLSON, Amer. chem. Journ. 6, pag. 166. 114) MABERY, Amer. chem. Journ. 9, pag. 1. 115) MABERY, Amer. chem. Journ. 6, pag. 155. 116) WICHELHAUS, Ann. Chem. 144, pag. 352. 117) BEILSTEIN, Ann. Chem. 120, pag. 226; 122, pag. 366. 118) V. MEYER, Ber. 19, pag. 3294; 21, pag. 24. 119) WISLICENUS, Ann. Chem. 166, pag. 1. 120) MOLDENHAUER, Ann. Chem. 131,

Wasser verwittern und den Rest bei 110° verlieren. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 54·1 Thle., bei 100° 87.6 Thle. Salz. Bildet mit Baryumacetat ein Doppelsalz von der Formel $(C_2H_3O_2)_2Ba + 5(C_3H_5O_2)_2Ba$ (37). Aus einer Lösung von propionsaurem Baryum in einem grossen Ueberschusse von Propionsäure erhält man nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure tafelförmige Krystalle des sauren Salzes, $(C_3H_5O_2)_2Ba \cdot C_3H_6O_2 + 3H_2O$, die theilweise bei 64° schmelzen, in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und Säure verlieren und nach einigen Monaten das neutrale wasserfreie Salz hinterlassen (38).

Calciumsalz, (30, 35) $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$, wird beim Erkalten der kochenden Lösung in Form abgeplatteter, glänzender Nadeln erhalten. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 41·7, bei 100° 45·6 Thle. des Salzes. Beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure erhält man es in durchsichtigen, vereinigten Blättchen (30). Bildet mit propionsaurem Barium und propionsaurem Blei Doppelsalze. Saures propionsaures Calcium (38) $2[(C_3H_5O_2)_2Ca]C_3H_6O_2 + 5H_2O$, wird in langen Nadeln gewonnen, wenn man eine Lösung von propionsaurem Kalk mit einem grossen Ueberschusse verdünnter Propionsäure über Schwefelsäure verdunstet. Es giebt beim Stehen an der Luft Propionsäure ab, beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern erweicht und verkohlt.

Strontiumsalz, $(C_3H_5O_2)_2Sr + 6H_2O$ (35), bildet prismatische Nadeln und verliert an trockner Luft 3 Mol. Wasser. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser und wird wasserfrei. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 27 Thle. Bildet mit Calciumpropionat ein Doppelsalz, $2(C_3H_5O_2)_2Ca + (C_3H_5O_2)_2Sr$, tetragonale Pyramiden (37).

Das saure Strontiumsalz (38), $(C_3H_5O_2)_2Sr \cdot C_3H_6O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet lange, dünne Krystalle, beginnt bei 67° zu schmelzen und wird bei 75° vollständig flüssig, es verliert Propionsäure an der Luft.

Magnesiumsalz (35). Syrupartige Masse, die sich an trockner Luft langsam in ein weisses Pulver, $(C_3H_5O_2)_2Mg + H_2O$, verwandelt. Sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Giebt mit Bleipropionat ein Doppelsalz, $4(C_3H_5O_2)_2Mg + 5(C_3H_5O_2)_2Pb + 12H_2O$, reguläre Krystalle (37).

Zinksalz (35), $(C_3H_5O_2)_2Zn + H_2O$. Nadeln, die an trockner Luft wasserfrei werden. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 32 Thle., 100 Thle. Alkohol bei 15° 2·8 Thle., bei Siedetemperatur 17·2 Thle. des wasserfreien Salzes.

Cadmiumsalz (35), bildet eine weisse nicht krystallisirbare Masse, die sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löst.

Kupfersalz, $(C_3H_5O_2)_2Cu + H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche, kleine, monokline Prismen (25, 39). $(C_3H_5O_2)_2Cu \cdot CuO$, hellblauer Niederschlag (35).

Silbersalz, $C_3H_5O_2Ag$, krystallisirt je nach der Concentration der Lösung in glänzenden Blättern oder breiten Nadeln, welche häufig zu Büscheln oder Warzen vereinigt sind (30). 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 119 Thln. Wasser.

pag. 328. 121) Lewkowitsch, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 167. 122) Wolff, Ann. Chem. 216, pag. 128. 123) Benedikt, Ann. Chem. 184, pag. 255. 124) Strecker, Ann. Chem. 75, pag. 29. 125) Kolbe, Ann. Chem. 113, pag. 220. 126) Preu, Ann. Chem. 134, pag. 372. 127) Lindenberg, Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 244. 128) Duvillier, Bull. soc. chim. de Paris 4?, pag. 615. 129) Schiff, Ber. 18, pag. 490; vergl. auch Ber. 17, pag. 403 u. 1033. 130) Heintz, Ann. Chem. 160, pag. 35; 165, pag. 44. 131) Heintz, Ann. Chem. 156, pag. 36. 132) Mulder, Ber. 9, pag. 1903. 133) Engel, Ber. 8, pag. 1597. 134) Kurbatow, Ann. Chem. 173, pag. 5. 135) Hofmann u. Buckton, Ann. Chem. 100, pag. 151. 136) Rosenthal, Ann. Chem. 233, pag. 15. 137) Andreasch, Monatsh. Chem. 6, pag. 837; 7, pag. 158. 138) Schmoeger, Journ. pr. Chem. (2) 14, pag. 77. 139) Zelinsky, Ber. 21, pag. 3160. 140) Wanklyn u. Cooper, Phil. Mag. (1879) (5) 7, pag. 356. 141) Henry, Ber. 24, R. pag. 74. 142) Schmitt, Journ. pr. Chem. [2] 42 pag. 568. 143) Otto u. Tröger. Ber. 22, pag. 1455, 23, pag. 759. 144) Vezio Wender. Gazz. chim. 19, pag. 437. Ber. 22. R. pag. 736. 145) Mabery und Smith, Ber. 22, pag. 2659. 146) Lederer, Journ. pr. Chem. 42, pag. 384. 147) Anschütz und Haslam, Ann. Chem. 253, pag. 132. 148) Niemilowicz, Monatsh. 11, pag 87.

Quecksilberoxydulsalz (35), $(C_3H_5O_2)_2Hg_2$. Weisses, krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen 1·4 Thle. Salz in der Kälte, kochendes Wasser zersetzt das Salz.

Quecksilberoxydsalz (35), $(C_3H_5O_2)_2Hg$. Bei 110° schmelzende Nadeln. Bei 15° lösen 100 Thle. Wasser 19·2 Thle. Salz, heisses Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

Nickelsalz (35), $(C_3H_5O_2)_2Ni + 2H_2O$. Grüne Masse, wird bei 100° wasserfrei.

Kobaltsalz (35), $(C_3H_5O_2)_2Co + 3H_2O$. Krystallinische Krusten. Wird bei 100° wasserfrei, schmilzt gegen 250° zu einer indigoblauen Flüssigkeit. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 35·5 Thle. wasserfreies Salz. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Ferrosalz (35). Krystalle, die unter Absorption von Sauerstoff in das

Ferrisalz (35), $(C_3H_5O_2)_6Fe_2$, braune Masse, übergehen. Die wässrige Lösung lässt beim Kochen Eisenhydroxyd fallen.

Chromoxydsalz (35), $(C_3H_5O_2)_4OCr_2$. Amorphe Masse von violetter Farbe.

Aluminiumsalz (35), $(C_3H_5O_2)_4OAl_2$, wird als weisser Niederschlag beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von propionsaurer Thonerde gefällt.

Bleisalz. Das neutrale Salz, $(C_3H_5O_2)_2Pb$, hinterbleibt als dicker Syrup, der sich nach einigen Tagen in eine krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, unter 100° schmelzende Masse verwandelt. Dampft man seine Lösung mit überschüssiger Bleiglätte zur Trockne ein, zieht mit kaltem Wasser aus und filtrirt, so erhält man eine Lösung, die beim Kochen ein basisches Salz von der Formel $3(C_3H_5O_2)_2Pb \cdot 4PbO$ in Form von Nadeln oder von Krystallpulver fallen lässt. Beim Erkalten der Flüssigkeit löst sich das Salz wieder auf. Dieses Salz eignet sich vortrefflich zur Trennung der Propionsäure von Ameisensäure, Essigsäure und Acrylsäure (30). Es ist auch ein basisches Salz von der Formel $(C_3H_5O_2)_2Pb \cdot PbO$ beschrieben worden (35).

Propionsäureester.

Methylester, $C_3H_5O_2 \cdot CH_3$, wird dargestellt durch Destillation von Propionsäure mit Schwefelsäure und Methylalkohol. Siedep. 79·9° bei 760 Millim. Druck (40). Spec. Gew. bei 0° = 0·93725, bei 79·9° = 0·8368 (41).

Aethylester, $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$, wird analog dem vorigen dargestellt. Siedep. 98·8° bei 760 Millim. Druck (40). Spec. Gew. = 0·91238 bei 0°, = 0·7962 bei 98·8° (42). Bei der Einwirkung von Natrium entsteht der Propionylpropionsäureester, $C_3H_5O \cdot C_3H_4O_2 \cdot C_2H_5$ (s. Bd. V, pag. 551).

Propylester.

1. Normalpropylester, $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Siedep. 122·2° bei 760 Millim. Druck (40). Spec. Gew. = 0·90192 bei 0°, beim Siedep. = 0·7720 (41).

2. Isopropylester, $C_3H_5O_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 109—111° bei 749·7 Millim. Druck, spec. Gew. = 0·8931 bei 0° (43).

Butylester.

1. Normalbutylester, $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Siedep. 146° (corr.), spec. Gew. = 0·8828 bei 15° (44).

2. Isobutylester, $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 136·8° bei 760 Millim. Druck (40). Spec. Gew. = 0·887595 bei 0° (41), = 0·7474 beim Siedep. (42).

Isoamylester, $C_3H_5O_2 \cdot C_5H_{11}$. Siedep. 160·2° bei 760 Millim. Druck (40).

α-Chloräthylpropionat, (Aethylidenpropiochlorhydrin), $C_3H_5O \cdot OCHCl \cdot CH_3$, wird durch direkte Vereinigung von Aldehyd und Propionylchlorid bei 120° erhalten (45). Bei 135° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·071 bei 15°.

Aethylendipropionat, $C_2H_4(C_3H_5O_2)_2$. Siedep. 210·5—212° (corr.), specifisches Gew. = 1·05440 bei 15°, = 1·04566 bei 25° (46).

Aethylidendipropionat, $(C_3H_5O_2)_2 \cdot CH \cdot CH_3$, bildet sich bei der Einwirkung von α-Chloräthylpropionat auf propionsaures Silber (45). Es ist eine bei 192·2° (corr.) siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruche. Spec. Gew. = 1·020 bei 15°.

Aethylidenacetopropionat, $(C_2H_3O_2)(C_3H_5O_2) \cdot CH \cdot CH_3$, kann sowohl aus α-Chlor-

äthylacetat und Silberpropionat, als auch aus α-Chloräthylpropionat und Silberacetat erhalten werden. (45). Flüssigkeit vom Siedep. 178·7° und dem spec. Gew. 1·046 bei 15°.

Aethylidenoxypropionat, $[(C_3H_5O_2)\cdot CH\cdot CH_3]_2O$, erhalten aus Natriumpropionat (42 Thle.) und Aethylidenoxychlorid (30 Thle.), ist eine bei 210—215° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·027 bei 26° (47).

Derivate der Propionsäure, die durch Umwandlung der Carboxylgruppe entstehen.

Propionsäureanhydrid, $(C_2H_5CO)_2O$, wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder von Propionylchlorid auf Natriumpropionat erhalten. Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 168—169° und dem spec. Gew. = 1·0169 bei 15° (48).

Propionylchlorid (Propionsäurechlorid), $C_2H_5\cdot COCl$, dargestellt durch Erwärmen von Propionsäure mit Dreifach-Chlorphosphor und nachherige Destillation, bildet eine bei 80° siedende Flüssigkeit (49) vom spec. Gew. 1·0646 bei 20° (50). Raucht an der Luft, zersetzt sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Propionsäure, liefert mit Alkoholen Propionsäureester.

Propionylbromid, C_2H_5COBr, dargestellt aus Propionsäure und Phosphortribromid beim Erwärmen, bildet eine an der Luft rauchende, bei 103·5—104° (i. D.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·52 bei 9·5° (51).

Propionyljodid, $C_2H_5\cdot COJ$, wird durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Propionsäure erhalten. Siedep. 127—128° (49).

Propionylcyanid, $C_2H_5\cdot COCN$, s. Bd. V, pag. 548.

Propionamid, $C_2H_5\cdot CONH_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionsäureäthylester (36). In besserer Ausbeute (55% der theoretischen) entsteht es durch Erhitzen des propionsauren Ammoniums auf 230° (53), ferner durch mehrtägiges Digeriren von Propionsäure mit Rhodanammonium (54). Blätter (aus Chloroform). Schmp. 77° (53). Siedep. 213° (54). Spec. Gew. = 1·0335 (55). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Geht bei der Einwirkung von P_2O_5 über in Propionitril (s. Bd. VIII, pag. 164).

$(C_3H_5ONH_2)_2\cdot HCl$, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Propionamids, bildet in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln (36).

$(C_3H_5ONH)_2Hg$, krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Quecksilberoxyd in wässrigem Propionamid in quadratischen Tafeln (36).

Propionbromamid, $C_2H_5CONHBr$, wird erhalten, wenn man ein Gemisch von gleichen Molekülen Brom und Propionamid mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und dann mit Aether ausschüttelt (56). Es bildet flache, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln vom Schmp. 80°. Bei der Einwirkung von Alkalien entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und Bromwasserstoff Aethylamin in vorzüglicher Ausbeute. Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. Propionamid in der Kälte entsteht

Propionbromamidnatrium-Dibromid, $C_2H_5CO\cdot N\cdot NaBr\cdot Br_2$ (56), gelbe Blätter, wird von Wasser zersetzt unter Bildung von

Propiondibromamid, $C_2H_5CONBr_2$. Röthliche, gegen 100° schmelzende Nadeln (56).

Dipropionamid, $(C_2H_5CO)_2\cdot NH$, erhalten durch Erhitzen von Propionamid in einem Strome trockner Salzsäure und durch Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Propionsäure auf 200°, schmilzt bei 153—154°. Lässt sich ohne Zersetzung zwischen 210 und 220° destilliren. Dicke Tafeln oder lange Nadeln.

Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol löslich (143).

Thiopropionsäure, C_2H_5CSOH. Das Natriumsalz, $C_2H_5CSONa + H_2O$, das β-thiopropionsaure Natrium, entsteht beim Kochen von Propionitril mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat im Schwefelwasserstoffstrome (57).

Substitutionsprodukte der Propionsäure.

Die Monosubstitutionsprodukte existiren in 2 isomeren Formen, die man als α- und β-Verbindungen unterscheidet, je nachdem die Substituenten an das dem Carboxyl benachbarte oder an das endständige Kohlenstoffatom getreten sind. Demgemäss sind bei den Disubstitutionsprodukten mit gleichen Substituenten 3 isomere Formen, nämlich αα-, αβ- und ββ-Verbindungen möglich. Bei der direkten Substitution durch Halogene entstehen die α-Substitutionsprodukte. Die Stellung der Substituenten ist bei den Monosubstitutionsprodukten aus ihrer Beziehung zu den Milchsäuren ermittelt worden.

I. Chlorpropionsäuren.

Monochlorpropionsäuren.

1. α-Monochlorpropionsäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot COOH$, wird erhalten durch Zersetzung des Chlorpropionylchlorids, $CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ (s. u.), mit Wasser und nachheriges Ausschütteln mit Aether (58). Besser ist es, das Chlorpropionylchlorid unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Wasser zu zersetzen, die gebildete Chlorpropionsäure abzudestilliren und durch Rektifikation zu reinigen (59). Die α-Monochlorpropionsäure ist ferner das erste Produkt der Einwirkung von Chlor auf Propionsäure. Farblose, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 186° und dem spec. Gew. = 1·28 bei 0° (60). Zink und Salzsäure reduciren sie zu Propionsäure (61). Durch Kochen der wässrigen Lösung ihrer Salze, leicht bei Gegenwart von Basen, entsteht Milchsäure. Das Silbersalz, schöne, quadratische, ziemlich lichtbeständige Prismen, unterscheidet sich vom propionsauren Silber durch seine grössere Löslichkeit. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich sofort unter Abscheidung von Chlorsilber.

Methylester, $C_2H_4Cl \cdot COOCH_3$. Siedep. 132·5°, spec. Gew. = 1·0750 bei 4° (62).

Aethylester, $C_2H_4Cl \cdot COOC_2H_5$, wird am leichtesten erhalten durch Eintragen des rohen Chlorpropionylchlorids in absoluten Alkohol. Siedep. 146—147° bei 750 Millim. Druck, spec. Gew. = 1·0869 bei 20° (50). Er liefert bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Milchäthyläthersäureester, bei Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat erhält man daneben etwas Homoitaconsäureester, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

α-Chlorpropionylchlorid (Lactylchlorid), $CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$, wird am bequemsten erhalten, wenn man 1 Mol. möglichst entwässerte Milchsäure unter guter Kühlung zu 2 Mol. Phosphorpentachlorid fliessen lässt. Es destillirt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Chlorpropionylchlorid in die Vorlage, hat die Reaktion nachgelassen, so führt man sie durch Erwärmen zu Ende. Die Trennung des Chlorpropionylchlorids vom Phosphoroxychlorid ist schwierig und mit Verlust verknüpft, da es sich beim Destilliren partiell zersetzt. Zur Darstellung der Chlorpropionsäure und deren Ester verwendet man daher das Rohprodukt (63). Das Chlorpropionylchlorid wurde zuerst aus milchsaurem Calcium und Phosphorpentachlorid (64) dargestellt und wegen seiner Beziehung zur Milchsäure Lactylchlorid genannt. Oberhalb 140° unter partieller Zersetzung siedende

Flüssigkeit. Zersetzt sich selbst beim Aufbewahren unter Verlust von HCl und unter Schwärzung.

α-Chlorpropionsäureamid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CONH_2$. Es wird erhalten durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf den Aethylester. Weisse, glänzende Schüppchen vom Schmp. 80°, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroïn löslich. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht es über in α-Chlorpropionitril (65) (s. Bd. VIII, pag. 166).

2. β-Monochlorpropionsäure, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$. Sie entsteht aus der β-Jodpropionsäure durch Kochen mit Chlorwasser (66), man filtrirt vom ausgeschiedenen Jod ab und schüttelt die β-Chlorpropionsäure mit Aether aus. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Acrylsäure mit concentrirter Salzsäure auf 130° (67) und ebenso aus Hydracrylsäure beim Erhitzen auf 120° (68). Aus ihrem Aldehyd, dem Acroleïnchlorhydrat, erhält man sie durch Oxydation (70). Glänzende, in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht lösliche Blättchen, die bei 41·5° schmelzen (68) und bei 203—205° sieden (69). Bei der Destillation zerfällt sie theilweise in Salzsäure und Acrylsäure (70). Die Salze zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Chlormetall.

Methylester, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Flüssig. Siedep. 156° (69).

Aethylester, $C_3H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit vom Siedep. 162° und dem spec. Gew. = 1·116 (69).

Chloräthylester, $C_3H_4ClO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, aus β-Chlorpropionylchlorid (s. u.) und Glycolchlorhydrin dargestellt, bildet eine bei 210—215° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gew. = 1·282 bei 8°.

β-Chlorpropionylchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$, entsteht durch direkte Vereinigung von Aethylen mit Phosgengas in direktem Sonnenlichte (71) und durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf β-Chlorpropionsäure (69). Bei 143 bis 145° siedende Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Wasser in die β-Monochlorpropionsäure übergeht.

Dichlorpropionsäuren.

1. αα-Dichlorpropionsäure, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COOH$, wird erhalten aus Dichlorpropionitril, welches beim Chloriren des Propionitrils entsteht, wenn man 1 Thl. desselben mit 2—3 Thln. einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser so lange erhitzt, bis das aufschwimmende Oel nicht mehr siedet und dann rectificirt (72). Das Chlorid der Säure entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brenztraubensäure (73, 74). Es ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 185—190° siedet, in der Kälte zum Erstarren gebracht werden kann und dann erst oberhalb 15° wieder schmilzt. Ziemlich beständige Säure, mit Wasserdämpfen fast unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120—150°, ebenso beim Kochen mit Barytwasser, geht sie in Brenztraubensäure über. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht α-Chloracrylsäure. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie zu Propionsäure reducirt. Beim Kochen der in Benzol gelösten Säure mit fein vertheiltem Silber entstehen Dimethylfumarsäureanhydrid und αα-Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure.

Salze (72). Die Salze krystallisiren gut und sind in Wasser und meist auch in Alkohol löslich. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Kochen ziemlich leicht unter Abscheidung von Chlormetall.

Ammoniumsalz, $C_3H_3Cl_2O_2(NH_4)$, fettglänzende Blättchen.

Kaliumsalz, $C_3H_3Cl_2O_2K + 6H_2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Baryumsalz, $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen, rhombischen Tafeln, die bei 80° wasserfrei werden und sich beim Kochen mit absolutem Alkohol zersetzen.

Calciumsalz, $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$, seideglänzende Nadelbüschel, ziemlich beständig.

Silbersalz, $C_3H_3Cl_2O_2Ag$, schwer lösliche, kleine Nadeln. Das trockne Salz zersetzt sich bei etwa 60° heftig in Chlorsilber und Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid, $C_3H_3Cl_2O \cdot OC_3H_3O_2$, unter Bildung geringer Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd.

$$2CH_3\cdot CCl_2\cdot COOAg = 2AgCl + \begin{matrix} CH_3\cdot CCl_2\cdot CO \\ CH_3\cdot CO\cdot CO \end{matrix}\!\!>O.$$

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es in Brenztraubensäure, αα-Dichlorpropionsäure und Chlorsilber (68). $2C_3H_3Cl_2O_2Ag + H_2O = C_3H_4O_3 + C_3H_4Cl_2O_2 + 2AgCl$.

Zinksalz, $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Zn + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

Ester.

Methylester, $C_3H_3Cl_2O_2\cdot CH_3$. Bei 143—144° siedende Flüssigkeit (72).

Aethylester, $C_3H_3Cl_2O_2\cdot C_2H_5$, dargestellt aus dem Chlorid (s. u.) mittelst Alkohol (73) und durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure (72), bildet eine bei 156—157° siedende Flüssigkeit und liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130° Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (75). Wird durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung leicht zu Propionsäureester reducirt.

Isobutylester, $C_3H_3Cl_2O_2\cdot C_4H_9$, siedet bei 183—185° unter geringer Zersetzung (72).

Allylester, $C_3H_3Cl_2O_2\cdot C_3H_5$, siedet bei 176—178° unter Zersetzung (72).

αα-Dichlorpropionylchlorid, $CH_3\cdot CCl_2\cdot COCl$, wird erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. der Säure und bildet eine bei 105—115° siedende Flüssigkeit (74).

αα-Dichlorpropionsäureanhydrid, $(CH_3\cdot CCl_2\cdot CO)_2O$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 6 Mol. der Säure. Flüssig, siedet bei 190—192° (74).

αα-Dichlorpropionamid, $CH_3\cdot CCl_2\cdot CONH_2$, entsteht bei langer Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf den Aethylester bei gewöhnlicher Temperatur (73), ferner aus αα-Dichlorpropionylchlorid und Ammoniak (74). Grosse, rechtwinklige Blätter (aus verdünntem Alkohol), in Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. Es schmilzt bei 116°, sublimirt jedoch schon vorher aus offenen Gefässen weg. Das Quecksilbersalz $(C_3H_3Cl_2O\cdot NH_2)_2\cdot HgO$, bildet kleine Nadeln (76).

2. αβ-Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot COOH$.

Das Chlorid dieser Säure erhält man aus Glycerinsäure (1 Mol.) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (3 Mol.) (77, 78, 79). Aus demselben und aus dem daraus zu erhaltenden Ester (s. u.) kann man die freie αβ-Dichlorpropionsäure nicht erhalten. Zur Darstellung derselben verwandelt man das Chlorid durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung zunächst in α-Chloracrylsäure und erwärmt die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene, bei 64—65° schmelzende Säure mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Die entstandene Säure wird mit Aether extrahirt. Sie entsteht ferner bei der Oxydation des Dichlorhydrins, $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$ (des sogen. Allylalkoholchlorids) mit Salpetersäure (81); aus Glycerinsäure (82) und α-Chlormilchsäure (83) durch 3tägiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100°. Kleine Nadeln vom Schmp. 50°. Siedet unter partieller Zersetzung bei 210° (81). Bei der Einwirkung von Basen geht sie unter Abspaltung von Salzsäure in α-Chloracrylsäure über.

Aethylester, $C_3H_3Cl_2O_2\cdot C_2H_5$. Zu seiner Darstellung bringt man 1 Mol. Glycerinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen, erwärmt auf dem Sandbade bis zur Auflösung des Phosphorpentachlorids, destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab, erhitzt noch eine Stunde auf 125° und zerlegt das erhaltene αβ-Dichlorpropionylchlorid mit absolutem Alkohol

(78). Flüssigkeit vom Siedep. 183—184° (80) und dem spec. Gew. = 1·2461 bei 20° (50.) Aus ihm lässt sich durch Verseifung die freie Säure nicht gewinnen. Er zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, Chlorbaryum und α-monochloracrylsaures Baryum. Durch Einwirkung von Cyankalium auf die alkoholische Lösung des Esters und Zersetzung des erhaltenen Produktes mit Kali entstehen Fumarsäure und inaktive Aepfelsäure (84).

3. ββ-Dichlorpropionsäure, $CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird erhalten aus β-Monochloracrylsäure und Salzsäure durch Erhitzen (85). Je 2 Grm. Chloracrylsäure werden mit 10 Cbcm. 40proc. Salzsäure im geschlossenen Rohr 35 bis 40 Stunden auf 80—85° erhitzt. Der dunkelbraune Röhreninhalt wird mit Benzol erschöpft und dieses bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der anfangs ölige Rückstand erstarrt nach längerem Stehen über Schwefelsäure, er wird in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die wässrige Lösung scheidet nach längerem Stehen über Schwefelsäure derbe, prismatische, farblose Krystalle der ββ-Dichlorpropionsäure aus. Schmp. 56°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Aethylester, $C_2H_3Cl_2 \cdot COOC_2H_5$. Farbloses, leichtflüssiges, angenehm obstartig riechendes Liquidum, nur wenig schwerer als Wasser, vom Siedep. 171—175°. Mit alkoholischer Kalilauge liefert er β-Monochloracrylsäure (85). Beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak wird es übergeführt in

ββ-Dichlorpropionamid, $C_2H_3Cl_2 \cdot CONH_2$. Weisse, harte, nadelförmige Krystalle (aus Chloroform) oder Blättchen (aus Alkohol), welche bei 140° schmelzen und leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform löslich sind. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz (85).

Trichlorpropionsäure, $C_3H_3Cl_3O_2$, soll beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit concentrirter Kalilauge entstehen (86). Krystalle, die bei 60° schmelzen. Das Silbersalz, $C_3H_2Cl_3O_2Ag$, krystallisirt in Nadeln.

Tetrachlorpropionsäuren.

1. Tetrachlorpropionsäure, $CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot COOH$. Aus αβ-Dichloracrylsäure durch Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung im Sonnenlichte. Ziemlich leicht löslich in Wasser, in heissem Chloroform und Schwefelkohlenstoff leichter löslich als in kaltem. Grosse, rhombische Krystalle. Schmp. 76° (145).

Kaliumsalz, $C_3HCl_4O_2K$. Tafeln. Baryumsalz, $(C_3HCl_4O_2)_2Ba$, längliche Prismen, die sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung zersetzen. Calciumsalz, $(C_3HCl_4O_2)_2Ca$, Nadeln. Silbersalz, $C_3HCl_4O_2Ag$, äusserst leicht zersetzlich.

2. Tetrachlorpropionsäure, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot COOH$. Die Säure selbst ist nicht bekannt. Das Chlorid, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlormilchsäure oder deren Ester. Es ist das eine farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit von starkem, stechenden Geruche, die bei 12 Millim. Druck unzersetzt bei 140—142° siedet. Spec. Gew. = 1·56310 bei 20°. Bei der Einwirkung von kaltem Wasser wird statt der Tetrachlorpropionsäure Trichlormilchsäure erhalten, mit überschüssigem Aethylalkohol entsteht Trichlormilchsäurediäthyläther, $CCl_3 \cdot CHOC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$ (147).

II. Brompropionsäuren.

Monobrompropionsäuren.

1. α-Monobrompropionsäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Man gewinnt sie durch mehrstündiges Erhitzen von Propionsäure mit Brom im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte in zugeschmolzenen Röhren auf 130°. Bei der Destillation des Produktes geht die Hauptmenge zwischen 190 und 210° über, es ist das fast reine

α-Monobrompropionsäure (87). Auch aus Milchsäure erhält man sie durch andauerndes Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°, Ausschütteln mit Aether und Rectification (88). In ganz reinem Zustande bildet sie farblose, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 24·5° (89). Siedep. 205·5° (corr.). Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens gleicht sie ganz der α-Monochlorpropionsäure, das Bromatom wird leicht eliminirt. Beim Stehen der Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte entsteht Bromkalium und Milchsäure, dieselbe Zersetzung erleidet das Silbersalz beim Kochen mit Wasser (68). Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Alanin (88). Natriumamalgam reducirt sie zu Propionsäure. Beim Erhitzen mit Silberpulver auf 150° liefert sie s-Dimethylbernsteinsäure.

Aethylester, $C_3H_4BrO_2 \cdot C_2H_5$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Milchsäureäthylester (90) oder bequemer durch Aetherificirung der rohen Brompropionsäure (91) erhalten und durch Rectification unter vermindertem Drucke gereinigt. Farbloses, leicht bewegliches Liquidum, vom spec. Gew. = 1·396 bei 11° (90). Unlöslich in Wasser. Siedet bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt bei 159—160° (90), bei 160 Millim. Druck ohne Zersetzung bei 129—132° (91). Wird von Zinkstaub in der Wärme unter heftiger Reaction in Kohlenoxyd, Aethylbromid, Aethylpropionat und Bromzink neben wenig syrupartiger Dimethylbernsteinsäure zersetzt (92). Molekulares Silber liefert ebenfalls Aethylbromid und Aethylpropionat neben s-Dimethylbernsteinsäureester, jedoch kein Kohlenoxyd (92).

α-Monobrompropionylbromid, $C_3H_4Br \cdot OBr$, erhalten aus Propionylbromid und Brom bei 100°, siedet bei 154—155° (93).

2. β-Monobrompropionsäure, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird durch Behandeln von β-Jodpropionsäure mit 1 Mol. Brom (66) oder durch Erhitzen von Hydracrylsäure mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 (68) oder aus β-Brompropionaldehyd (aus Acroleïn und Bromwasserstoff in der Kälte) durch Oxydation mit Salpetersäure (146) erhalten und bildet in Wasser äusserst leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 61·5°.

Der Aethylester siedet bei 40—50 Millim. Druck bei 89° (146).

Dibrompropionsäuren.

1. αα-Dibrompropionsäure, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot COOH$, wird erhalten durch direkte Einwirkung von Brom auf Propionsäure oder α-Monobrompropionsäure (94). Je 8 Grm. Propionsäure werden mit 18 Grm. Brom in Röhren 24 Stunden lang auf 190—200° erhitzt, sodann, nachdem die Röhren geöffnet und der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen ist, der Röhreninhalt nochmals mit derselben Menge Brom 2 Tage lang auf 220° erhitzt. Die Bromwasserstoffsäure wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst entfernt, die krystallinische Masse auf einen Trichter gebracht und unter einer Glocke über Wasser einige Zeit stehen gelassen. Die Verunreinigungen ziehen Wasser an und tropfen ab (95). Tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems, die bei 61° schmelzen und unter geringer Zersetzung bei 221° sieden. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie zu Propionsäure reducirt. Anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt die Säure in α-Monobromacrylsäure. Mit überschüssigem Silberoxyd geht sie in Brenztraubensäure über. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Wasser Bromsilber, Brenztraubensäure und αα-Dibrompropionsäure (68). Durch Erwärmen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 100° geht sie in die αβ-Säure über.

Die Salze (95), sind ziemlich beständig und können bei 60—80° ohne Zersetzung getrocknet werden.

Kaliumsalz, $C_3H_3Br_2O_2K + H_2O$. Rechwinkliche Prismen.

Natriumsalz, $C_3H_3Br_2O_2Na$, derbe Krystallblätter (aus Alkohol).

Ammoniumsalz, $C_3H_3Br_2O_2(NH_4) + \frac{1}{2}H_2O$, perlglänzende Blättchen.

Baryumsalz, $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ba + 9H_2O$, seideglänzende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Methylester, $C_3H_3Br_2O_2CH_3$, bildet eine kampherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 175—179° und dem spec. Gew. = 1·9043 bei 0° und 1·8973 bei 12° (95).

Aethylester, $C_3H_3Br_2O_2C_2H_5$. Siedep. 190—191°. Spec. Gew. = 1·7728 bei 0° und = 1·7536 bei 12° (95).

Der Propylester siedet bei 200—204°, der Isobutylester bei 213—218°.

2. αβ-Dibrompropionsäure, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH$. Man erhält sie aus der vorigen durch 8tägiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (95). Auch kann man zunächst (mit alkoholischem Kali) die αα-Dibrompropionsäure in die α-Monobromacrylsäure verwandeln und diese dann durch mehrstündiges Erhitzen mit 3—4 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in die αβ-Dibrompropionsäure überführen (95). Sie entsteht auch durch direkte Vereinigung von Acrylsäure und Brom (96). Acroleïnbromid giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure die αβ-Dibrompropionsäure (97), ebenso Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) (98). Letztere Reaction eignet sich am besten zu ihrer Darstellung.

Man bringt in eine Retorte 50 Grm. Dibrompropylalkohol und 100 Grm. Salpetersäure von 1·47—1·48 spec. Gew. und erhitzt im Wasserbade mit lose angefügter Vorlage sehr allmählich bis zum Sieden des Bades. Je nachdem mehr oder weniger lange abgedampft ist (1—2 Tage), bleibt in der Retorte ein Oel mit wässriger Flüssigkeit überdeckt oder eine einzige Flüssigkeit, welche beim Erkalten beträchtliche Mengen weisser Krystalle der gewünschten Säure abscheidet. Dieselben Krystalle erhält man, wenn man die bei weniger langem Abdampfen erhaltene ölige Flüssigkeit einige Male mit wenig kaltem Wasser wäscht (um Oxalsäure zu entfernen) und dann im Wasserbade das Oel einige Zeit abdampft. Die Krystalle der Säure werden nach dem Abdampfen und Pressen mit wenig Wasser durch Erwärmen geschmolzen, nach dem Erstarren gepresst und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der constante Schmp. 62—64° erreicht wird.

Sie krystallisirt in zwei Formen, die beide dem monosymmetrischen System angehören (99). Die stabile Form bildet Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff) vom Schmp. 64°, die labile Form Prismen vom Schmp. 51°. Letztere wird am leichtesten erhalten, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt und geht bei längerem Aufbewahren in die bei 64° schmelzende Säure über. In einer geschmolzenen Probe kann man durch Inficiren mit einem Krystallsplitter der einen oder der anderen Modification willkürlich die gewünschten Krystalle erzeugen. Die Säure siedet bei 227° (94) unter theilweiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19·45 Thle. Säure, auch in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Durch Zink und Schwefelsäure (100), ebenso durch Kochen mit Jodkaliumlösung (101) wird sie in Acrylsäure übergeführt. Erhitzen mit Wasser auf 120° verwandelt sie in Brommilchsäure (102).

Salze (98). Sie sind wenig beständig und spalten leicht Brommetall ab unter Bildung von α-Bromacrylsäure.

Ammoniumsalz, $C_3H_3Br_2O_2(NH_4)$, schöne Blättchen.

Calciumsalz, $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Silbersalz, $C_3H_3Br_2O_2Ag$, mikroskopische Blättchen; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Bromsilber und α-Bromäthylenmilchsäure, mit überschüssigem Silberoxyd entsteht Glycerinsäure (103).

Ester. Methylester, $C_3H_3Br_2O_2\cdot CH_3$. Siedep. 205·8° (corr.), spec. Gew. = 1·9777 bei 0° (104).

Aethylester, $C_3H_3Br_2O_2\cdot C_2H_5$. Siedep. 214·6° (corr.), spec. Gew. = 1·8279 bei 0° (104).

Normalpropylester, $C_3H_3Br_2O_2C_3H_7$. Siedep. 233° (corr.), spec. Gew. = 1·7014 bei 0° (104).

Allylester, $C_3H_3Br_2O_2C_3H_5$. Siedep. 215—220° bei 746·5 Millim. Druck, spec. Gew. = 1·843 bei 0°, = 1·818 bei 20° (98).

3. Bromitonsäure, $C_3H_4Br_2O_2$, eine mit den beiden vorigen isomere Säure, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von itacon- oder citraconsaurem Kali bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. Lange Nadeln (aus Aether), ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sublimirt (105).

Tribrompropionsäuren, $C_3H_3Br_3O_2$.

1. Bei der Oxydation von Acroleïndibromid mit überschüssiger Salpetersäure entsteht eine Tribrompropionsäure als Nebenprodukt, welche aus siedendem Benzol in Krystallen vom Schmp. 93° gewonnen wird (97).

2. αββ(?)-Tribrompropionsäure, $CHBr_2\cdot CHBr\cdot COOH$ (?). Entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf eine Lösung von α-Monobromacrylsäure in Schwefelkohlenstoff (106, 103). Entsteht auch, wenn Glycerin in 50 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Mischung mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 versetzt wird. Daneben erhält man Tribrompropionaldehyd (Glycerinbromal) und ein Oel von der Formel $C_2H_2Br_2$ (wahrscheinlich ein polymeres Dibromäthylen) (148). Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in monoklinen Krystallen vom Schmp. 95°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff β-Dibromacrylsäure (103).

Natriumsalz, $C_3H_2Br_3O_2Na + 2H_2O$. Leicht löslich (148).

Baryumsalz, $(C_3Br_3H_2O_2)_2Ba + 5H_2O$ oder $4H_2O$, scheidet sich in büschelförmig gruppirten Nadeln beim Erkalten einer mit Baryumcarbonat neutralisirten, alkoholischen Lösung der Säure aus. Verwittert sofort beim Liegen an der Luft und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, langsam schon beim Kochen der wässrigen Lösung in Kohlensäure, Brombaryum und unsymmetrisches Dibromäthylen (103).

Eisenoxydsalz, $(C_3H_2Br_3O_2)_3Fe$. Schwer lösliche, kleine rothe, hexagonale Tafeln (148).

3. Die aus der vorigen Säure erhaltene β-Dibromacrylsäure liefert beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100° eine Tribrompropionsäure, die in Blättchen krystallisirt und bei 118° schmilzt. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Spaltet beim Kochen mit Wasser, schneller bei Gegenwart von Basen, Bromwasserstoff ab, indem sie in β-Dibromacrylsäure übergeht (107). Auch die Salze sind sehr unbeständig.

Calciumsalz, $(C_3H_2Br_3O_2)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln, die sich theilweise schon in kalter, wässriger Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzen.

Silbersalz, $C_3H_2Br_3O_2Ag$, rhombische Blättchen.

Tetrabrompropionsäure, $C_3H_2Br_4O_2$. Man erhält sie aus β-Dibromacrylsäure und Brom durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° (103). Bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn farblose Täfelchen vom Schmp. 125·5—126°. Schwer löslich in Ligroïn, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sehr leicht zersetzlich, beim Erwärmen mit Wasser, durch Basen schon in der Kälte, zerfällt sie in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromäthylen. Alkoholisches Kali liefert Tribromacrylsäure.

Salze (108). Kaliumsalz, $C_3HBr_4O_2K + 2H_2O$, bildet Nadeln, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren.

Baryumsalz, $(C_3HBr_4O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Flache, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

Calciumsalz, $(C_3HBr_4O_2)_2Ca + H_2O$. Mikroskopische Prismen, die sich in kaltem Wasser weit schwerer lösen, als das Baryumsalz.

III. Chlorbrompropionsäuren.

Chlorbrompropionsäure, $C_3H_4ClBrO_2 = CH_2Cl \cdot CHBr \cdot COOH$, wird erhalten durch Oxydation des Additionsproduktes von unterbromiger Säure an Allylchlorid mit Salpetersäure (109). Schmp. 37°, Siedep. 215°.

Eine damit isomere, jedoch sich nur wenig unterscheidende Säure $CH_2Br \cdot CHCl \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation des Additionsprodukts von unterchloriger Säure an Allylbromid (109).

Chlortribrompropionsäure, $CBr_2Cl \cdot CHBr \cdot COOH$ (?), entsteht durch Erhitzen von Chlorbromacrylsäure mit 1 Mol. Brom auf 100° (110). Trikline Prismen (aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff), die bei 102—103° schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Barytwasser liefert in der Kälte β-Chlordibromacrylsäure, in der Wärme Brombaryum, Kohlensäure und Chlordibromäthylen. Beim Zusatz von salpetersaurem Silber scheidet sich sofort Chlorsilber ab (111).

Salze. Kaliumsalz, $C_3HClBr_3O_2K + H_2O$. Bildet in Wasser leicht lösliche rhombische Prismen.

Calciumsalz, $(C_3HClBr_3O_2)_2Ca$. Zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Baryumsalz, $(C_3HClBr_3O_2)_2Ba$. Schiefe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Bromdichlorpropionsäure, $C_3H_3Cl_2BrO_2$, erhalten aus αβ-Dichloracrylsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 110—120°, bildet schiefe Prismen, die bei 75—76° schmelzen (145).

α-Dichlordibrompropionsäure, $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$, wird erhalten durch Erwärmen von α-Dichloracrylsäure mit Brom (1 Mol.) auf 100°, Abpressen des Reactionsproduktes und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform (112). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus letzterem erhält man sie in gut ausgebildeten asymmetrischen Prismen vom Schmp. 94—95°. Das Baryumsalz krystallisirt wasserfrei in langen Nadeln, das Silbersalz, $C_3HCl_2Br_2O_2Ag$, fällt durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure in flachen, gezackten Nadeln aus, es zersetzt sich leicht beim Erwärmen.

β-Dichlordibrompropionsäure, $CClBr_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$, wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in geschmolzene β-Dibromacrylsäure bei 100° in direktem Sonnenlichte (112) und Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform (113). Man erhält die Säure so in schiefen Prismen des monoklinen Systems, die bei 100° schmelzen (113) und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen. Bei der Einwirkung von Barytwasser in der Kälte liefert sie unter Abspaltung von Salzsäure β-Dichlorbromacrylsäure.

Salze (113). Kaliumsalz, $C_3HCl_2Br_2O_2K + 5H_2O$.

Baryumsalz, $(C_3HCl_2Br_2O_2)_2Ba + 2H_2O$. Wird beim Stehen über Schwefelsäure wasserfrei.

Bromtrichlorpropionsäure, $C_3H_2Cl_3BrO_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Chlorbromacrylsäure in Chloroform in direktem Sonnenlichte unter Abkühlung (114). Rhombische Prismen (aus Schwefelkohlenstoff) vom Schmp. 83—84°, die in Wasser wenig, in Aether, Alkohol, Chloro-

form und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Alkalien liefern Trichloracrylsäure. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Calciumsalz wasserfrei in schiefen Prismen.

Tetrachlorbrompropionsäure, $CBrCl_2 \cdot CCl_2 \cdot COOH$, wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropiolsäure in Chloroform (115) und bildet eine krystallinische, bei 225° unter Zersetzung schmelzende Masse, die in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich ist. Die Salze sind sehr unbeständig.

IV. Jodpropionsäuren.

1. α-Monojodpropionsäure, $CH_3 \cdot CHJ \cdot COOH$, wird als ein in Wasser wenig lösliches Oel durch Digeriren von syrupdicker Milchsäure mit Zweifach-Jodphosphor erhalten (116).

2. β-Monojodpropionsäure, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH$. Sie entsteht aus Glycerinsäure und Zweifach-Jodphosphor (117).

Zu ihrer Darstellung ist es nicht nöthig, die reine Glycerinsäure zu verwenden, sondern der durch Oxydation des Glycerins erhaltene und durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreite Syrup wird in Wasser gelöst, auf ein spec. Gew. von genau 1·26 gebracht und die erhaltene Lösung in Mengen von je 30 Cbcm. auf einzelne Portionen von Jodphosphor, die im Reaktionskolben aus je 50 Grm. Jod und 6·5 Grm. gelbem Phosphor bereitet sind, gegossen. Die entweder von selbst eintretende oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete stürmische Reaktion wird, wenn sie nachgelassen hat, durch Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von hellgelb gefärbter β-Jodpropionsäure. Nach dem Absaugen der Krystalle wird die Mutterlauge eingedampft und so noch eine zweite Krystallisation gewonnen. Die β-Jodpropionsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Ausbeute 30 Grm. Säure aus 30 Cbcm. der Glycerinlösung.

Die β-Jodpropionsäure entsteht auch aus Acrylsäure durch direkte Vereinigung mit Jodwasserstoffsäure bei 130° (119). Sie krystallisirt in schönen glänzenden Schuppen oder Blättern, die bei 82° schmelzen (117), schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Natriumamalgam und Jodwasserstoff reduciren sie zu Propionsäure (120). Silbernitrat scheidet aus der wässrigen Lösung sofort Jodsilber ab (68). Beim Kochen mit viel Wasser wird sie in Hydracrylsäure und Acrylsäure übergeführt. Beim Erhitzen mit molekularem Silber entsteht Adipinsäure.

Ester. Sie werden aus der Säure und dem betreffenden Alkohol mit wenig Schwefelsäure erhalten (121), da beim Aetherificiren mittelst Salzsäure chlorhaltige Produkte erhalten werden.

Methylester, $C_3H_4JO_2 \cdot CH_3$, ist eine bei 188° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·8408 (69).

Aethylester, $C_3H_4JO_2 \cdot C_2H_5$, ist eine bei 202° (122) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·707 (69).

V. Cyanpropionsäuren.

1) α-Cyanpropionsäure, $CH_3 \cdot CHCN \cdot COOH$, wurde aus α-Chlorpropionsäureäther, Cyankalium und Aetzkali durch Kochen in wässriger Lösung, Zersetzen des entstandenen α-cyanpropionsauren Kalis mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether in unreinem Zustande als braune, syrupartige Masse gewonnen (138). Giebt beim Kochen mit Aetzkali Isobernsteinsäure.

α-Cyanpropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CHCN \cdot COOC_2H_5$, wird erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf α-Brompropionsäureester (139). Daneben

entsteht symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester. Er bildet eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von einem an Nitrile erinnernden Geruch, welche bei 197—198° siedet. Spec. Gew. = 1·0275 bei 24°. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat wird ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt unter Bildung des Natriumcyanpropionsäureesters, $CH_3 \cdot C_{CN}^{Na} COOC_2H_5$, einer hygroskopischen, an der Luft sehr schnell zerfliessenden Substanz.

2. β-Cyanpropionsäure, $CH_2CN \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist ebenfalls nicht in reinem Zustande bekannt. Ihr Kaliumsalz entsteht durch einstündiges Kochen von β-Jodpropionsäure mit Cyankalium in wässriger Lösung und krystallisirt nicht über Schwefelsäure (66). Es geht durch Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure über.

β-Cyanpropionsäureester, $CH_2CN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus β-Jodpropionsäureäther dargestellt, siedet bei 228° und hat die Dichte 1·0314 bei 18·6°. Durch Ammoniak entsteht das

β-Cyanpropionamid, $CH_2CN \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Schmp. 97° (141).

3. Eine Säure von der Zusammensetzung der Cyanpropionsäure, $C_4H_5NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, entsteht bei der Oxydation von Wolle mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (140). Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein weissliches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wird bei 140° wasserfrei. Bei höherer Temperatur zerfällt sie unter Abgabe von Cyanäthyl und liefert beim Glühen mit Aetzkali Oxalsäure und Aethylamin.

Kaliumsalz, $C_4H_4NO_2K + 5H_2O$, hält bei 190° noch 1 Mol. Wasser zurück.

Baryumsalz, $(C_4H_4NO_2)_2Ba + 3H_2O$, leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol.

Silbersalz, $C_4H_4NO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 50 Thln. Wasser.

Bleisalz, $(C_4H_4NO_2)_2Pb + H_2O$. Weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver.

VI. Nitrosopropionsäure, s. Bd. V, pag. 548.

VII. Nitropropionsäuren.

β-Nitropropionsäure, $CH_2 \cdot NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird dargestellt durch allmählichen Zusatz von gepulvertem salpetrigsaurem Silber zu einer concentrirten, wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure, die bald eintretende Reaktion wird durch Abkühlen gemässigt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Jodsilber wird mit Salzsäure vom Silber befreit und die β-Nitropropionsäure mit Aether extrahirt (121). Man erhält sie aus Chloroform in glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 66—67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu β-Alanin. Die Salze, meist in Wasser leicht löslich, gehen beim Verdunsten der Lösung in der Wärme oder in der Kälte in amorphe, gummiartige Massen über, die sich in Wasser nicht mehr lösen.

Der Aethylester, auf analoge Weise aus β-Jodpropionsäureester erhalten (121), ist eine ätherisch riechende, bei 161—165° siedende Flüssigkeit.

Tribromdinitropropionsäure, $CBr_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot COOH$(?), wird erhalten bei der Oxydation von Tribromphloroglucin mit Salpetersäure (123) in Form von schuppig-blättrigen, in kaltem Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Krystallen. Wasser zersetzt sie, besonders schnell beim Kochen, in Oxalsäure, Brompikrin und Stickoxydul. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind äusserst unbeständig. Vergl. HANTZSCH, Ber. 21, pag. 2441.

VIII. Amidopropionsäuren.

1. α-Amidopropionsäure (α-Alanin), $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$. Sie wird dargestellt durch Vermischen von Aldehydammoniak (2 Thl.) mit Blausäure (1 Thl.) und überschüssiger Salzsäure und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade auf die Hälfte des Volumens (124). Nach dem Erkalten filtrirt man vom ausgeschiedenen Salmiak ab und vertreibt die überschüssige Salzsäure möglichst durch weiteres Eindampfen. Zur Zersetzung des Salmiaks wird der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit Bleihydroxyd so lange digerirt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, dann filtrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft. Anstatt den Salmiak mit Bleioxyd zu zersetzen, kann man ihn auch durch Aether-Alkohol, in dem das salzsaure Alanin löslich ist, ausfällen. Die Bildung des Alanins verläuft in zwei Phasen, zuerst bildet sich α-Amidopropionitril (s. Bd. VIII, pag. 170), welches dann weiter durch die Salzsäure zu Alanin verseift wird.

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3 \cdot CH{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH_2}}} + HCN = \underset{\alpha\text{-Amidopropionitril.}}{CH_3 \cdot CH{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{NH_2}}} + H_2O$$

$$CH_3CH{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{NH_2}} + 2H_2O + 2HCl = \underset{\text{salzsaures Alanin.}}{CH_3 \cdot CH{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{NH_2 \cdot HCl}}} + NH_4Cl$$

Man erhält das Alanin ferner aus α-Brompropionsäure mit alkoholischem Ammoniak (88) und aus α-Chlorpropionsäureester mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bei 100° (125), sowie aus Nitrosopropionsäure mit Zinn und Salzsäure. Das Alanin bildet harte, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Säulen von intensiv süssem Geschmacke. Leicht in Wasser (in 4·6 Thln. von 17°) mit neutraler Reaktion löslich, wenig löslich in Alkohol, in Aether unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, bei raschem zersetzt es sich theilweise in Aethylamin und Kohlensäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Milchsäure über (124).

Salze (124). Es besitzt die Eigenschaften einer Säure und einer Base.

Kupfersalz, $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$, wird erhalten durch Kochen einer wässerigen Alaninlösung mit Kupferoxyd und bildet tief blaugefärbte rhombische Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind.

Silbersalz, $C_3H_6NO_2Ag$. Sehr lichtempfindliche Nädelchen.

Bleisalz, $2Pb(C_3H_6NO_2)_2 + Pb(OH)_2 + 5H_2O$. Nadeln.

Salzsaures Alanin, $C_3H_7NO_2 \cdot HCl$, erhalten durch Verdunsten einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure, bildet eine zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Krystallmasse. Das Platinsalz, $(C_3H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet feine, gelbe, in Alkohol und Wasser lösliche Nadeln.

$(C_3H_7NO_2)_2HCl$, entsteht durch Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure über α-Alanin und bildet leicht lösliche Nadeln.

Salpetersaures Alanin, $C_3H_7NO_2 \cdot HNO_3$. Lange Prismen, an der Luft zerfliesslich.

Schwefelsaures Alanin, ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Erhitzt man Alanin in einem Strom von Salzsäure auf 180—200°, so zerfällt es theilweise in Kohlensäure und Aethylamin, ein Theil geht über in

Laktimid, $CH_3 \cdot CH{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}}$ (126). Man kocht die Masse mit Bleihydroxyd, befreit sie mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei, verdunstet das Filtrat zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Alkohol. Man erhält so das Laktimid in farblosen, durchsichtigen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 275°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirt unzersetzt.

α-Methylamidopropionsäure (α-Methylalanin), $CH_3 \cdot CHNH(CH_3) \cdot COOH$. Zu ihrer Darstellung erhitzt man 15 Thl. α-Chlorpropionsäureäthyläther mit 30 Thln. einer bei 15° gesättigten Methylaminlösung 2—3 Stunden auf 120 bis 130° (127). Nach dem Abdestilliren des Methylamins wird zur vollständigen Entfernung desselben noch einige Zeit mit Barytwasser gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, das Filtrat, welches das salzsaure α-Methylalanin enthält, mit Silberoxyd entchlort und mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Man erhält beim Eindampfen des Filtrats Krystalle der α-Methylamidopropionsäure, die man aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Rhombische Prismen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen, sich ziemlich leicht in Wasser lösen, in kaltem, absolutem Alkohol fast unlöslich sind. Die Lösung zeigt einen intensiv süssen Geschmack. Mit Cyanamid vereinigt es sich in wässriger Lösung (bei Gegenwart von etwas Ammoniak) direkt zu Homokreatin.

Die Salze sind denen des α-Alanins sehr ähnlich.

Das Kupfersalz, erhalten beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kupferoxyd, bildet tiefblaue, in Wasser leicht lösliche, rhombische Prismen.

Salzsaures Salz, $C_4H_9NO_2 \cdot HCl$, ist ausserordentlich hygroskopisch, krystallisirt nur schwierig, schmilzt bei 110°. Das Platindoppelsalz, $(C_4H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$, bildet grosse, honiggelbe, trikline Prismen.

Nitrat, $C_4H_9NO_2 \cdot HNO_3$, krystallisirt leicht in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 126°.

Das Sulfat krystallisirt nicht.

α-Trimethylamidopropionsäure, $CH_3 \cdot CH \begin{cases} N(CH_3)_3 \\ \quad > O \\ CO \end{cases}$.

Das Chlorid des Esters, $CH_3 \cdot CH \begin{cases} N(CH_3)_3 \cdot Cl \\ COOC_2H_5 \end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Trimethylamin auf α-Chlorpropionsäureester bei 100° (63). Durch Kochen mit Baryt, Entfernen des Baryts mit Schwefelsäure, der überschüssigen Schwefelsäure mit frisch gefälltem Bleihydroxyd erhält man daraus beim Verdunsten die Säure in äusserst zerfliesslichen Würfeln von neutraler Reaktion. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Salze. Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet schöne, grosse, morgenrothe Prismen, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Das Goldsalz, $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet lange, breite, goldglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_6H_{13}NO_2 \cdot HJ$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, die, wenn der Körper nicht ganz rein ist, sich ausserordentlich leicht, schon durch Lichteinfluss, unter Jodabscheidung zersetzen, im Zustande völliger Reinheit dagegen sehr beständig sind. In heissem Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich.

α-Aethylamidopropionsäure (α-Aethylalanin), $CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5)$, $COOH + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht aus α-Brompropionsäure und Aethylamin (128) und bildet grosse, monokline Krystalle (aus Wasser) oder kleine perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (2 Thln.), schwerer in Alkohol (50 Thln.).

Das Kupfersalz bildet kleine, dunkelblaue, in Wasser leicht lösliche Prismen. Auch das salzsaure Salz, das Platindoppelsalz und Goldchloriddoppelsalz sind sehr leicht löslich.

Oxalyldiamidopropionsäurediäthylester, $C_2O_2[NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5]_2$, entsteht in zwei Modificationen beim Behandeln von Alanin mit Oxaläther und 5—10% Alkohol (129). Die daneben entstehende amorphe Säure liefert beim Verestern mit Alkohol und Salzsäure ebenfalls die beiden Ester.

Die Trennung beruht darauf, dass die in kleinerer Menge entstehende α-Modification (lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 152—154°) in Alkohol und Aether schwerer löslich ist, als die β-Modification (bei 125—127° schmelzende Blätter) und wird durch fractionirte Krystallisation aus diesen beiden Lösungmitteln erreicht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfallen beide Modificationen in Alkohol, Oxalsäure und Alanin.

α-Guanidinpropionsäure (Alakreatin). S. Bd. IV, pag. 567.

Homokreatin. S. Bd. IV, pag. 568.

Uramidopropionsäure (Lacturaminsäure). S. Bd. V, pag. 86.

Didenlactamidsäure (α-Imidopropionsäure), $NH(CH\cdot CH_3\cdot COOH)_2$, wurde bei der Darstellung des Alanins neben diesem zufällig erhalten, als dem Aldehydammoniak erst die Salzsäure und dann die Cyanwasserstoffsäure zugegeben wurde (130) Zur Entfernung der Salzsäure wurde mit Bleihydroxyd gekocht, zur Entbleiung mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Eindampfen zum Syrup das Alanin mit Alkohol ausgefällt. Das Filtrat enthält die Didenlactamidsäure, sie wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält sie aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in feinen, mikroskopischen Nadeln, die in absolutem Alkohol unlöslich sind.

Salze. Saures Ammoniumsalz, $C_6H_{10}NO_4(NH_4)$. Rechtwinklige Täfelchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Aetheralkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, in Aether unlöslich.

Das Cadmiumsalz, $C_6H_9NO_4Cd$, ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem.

Das Zinksalz, $C_6H_9NO_4Zn$, bildet mikroskopische, quadratische, in Wasser sehr schwer lösliche Tafeln.

Das Kupfersalz, $C_6H_9NO_4Cu + 3H_2O$, bildet blaue Körner, die in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich sind.

Das salzsaure Salz, $(C_6H_{11}NO_4)_2HCl$, ist schwer krystallisirt zu erhalten, es bildet kleine Nadeln.

Die Didenlactamidsäure giebt mit salpetriger Säure die

Nitrosodidenlactamidsäure, $N(NO)(CH\cdot CH_3\cdot COOH)_2$ (130). Mikroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Calciumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

α-Imidopropionitril und α-Nitrilopropionitril (Hydrocyanaldin). S. Bd. VIII, pag. 171.

β-Amidopropionsäure (β-Alanin), $CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOH$, wird erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Jodpropionsäure (131). Zu ihrer Darstellung (132) wird 1 Thl. β-Jodpropionsäure mit 20 Thln. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem Ammoniak einige Wochen stehen gelassen, darauf mit Bleiglätte eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet und dasselbe dann auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Stehen unter dem Exsiccator gesteht die flüssige Masse zu einem Kuchen, der soviel wie möglich zwischen Fliesspapier von flüssigen Theilen befreit, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol fraktionirt gefällt wird. Die β-Amidopropionsäure entsteht auch durch Reduktion der Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (133), ferner aus β-Nitropropionsäure mit Zinn und Salzsäure (121). Ferner erhält man sie durch Erhitzen von Acrylsäureäther mit alkoholischem Ammoniak auf 110—115°. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand in wässriger Lösung mit Baryt gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, mit Schwefelsäure vom Baryt befreit und dann zu

einem schwachen Syrup concentrirt, aus dem sich nach einiger Zeit das β-Alanin in Form tafelförmiger Krystalle abscheidet (144). Farblose, durchsichtige, monokline Prismen, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Sie schmilzt bei 180° unter Zersetzung in Ammoniak und Acrylsäure.

Das Kupfersalz, $(C_3H_6NO_2)_2Cu + 5H_2O$ (131) oder $6H_2O$ (144), erhalten durch Kochen der wässrigen Lösung mit Kupferhydroxyd, krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen von dunkelblauer Farbe

β-Guanidinpropionsäure. S. Bd. IV, pag. 567.

β-Dilactamidsäure (β-Imidopropionsäure), $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$, entsteht nach HEINTZ (131) neben β-Alanin beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak. Zur Entfernung des Jods wird die Flüssigkeit mit überschüssigem Bleioxyd mehrfach eingedampft und der dadurch auch vom Ammoniak befreite Rückstand mit Wasser ausgezogen. Die durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite, nicht zu verdünnte Flüssigkeit versetzt man mit Silberoxyd, bis die Farbe des anfangs weissen Niederschlags in die des Silberoxyds übergeht. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat liefert, im Wasserbade verdunstet, die reine β-Dilactamidsäure in Form eines dicken, farblosen, allmählich concentrisch-strahlig erstarrenden Syrups. MULDER (132) gelang es nicht, diese Verbindung zu erhalten.

Salze. Das saure Bleisalz, $(C_6H_{10}NO_4)_2Pb$, bildet sehr kleine, dünne Täfelchen. Silbersalz, $C_6H_9NO_4Ag_2$, fast unlöslich, $C_6H_{10}NO_4Ag + NO_3Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

IX. Sulfopropionsäuren.

1. α-Sulfopropionsäure, $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH$. Man erhält sie aus Propionsäure und Chlorsulfonsäure, SO_3HCl oder aus α-Chlorpropionsäure mit Ammoniumsulfit (134). Sie entsteht ferner bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionnitril und Propionsäureamid (135). Die α-Sulfopropionsäure bildet einen dicken, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslichen Syrup.

Salze. Kaliumsalz (136), $C_3H_4SO_5K_2 + H_2O$. Kleine, zu Krusten vereinigte, körnige Krystalle.

Ammoniumsalz, $C_3H_4SO_5(NH_4)_2 + H_2O$. Schöne, spiessige Prismen.

Baryumsalz (134), $C_3H_4SO_5Ba + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen und ist in Alkohol schwer löslich.

Calciumsalz (134), $C_3H_4SO_5Ca + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung in weissen Flocken nieder.

Cadmiumsalz (136), $C_3H_4SO_5Cd + 2H_2O$, bildet kleine, undeutlich krystallinische, weisse Körner.

Silbersalz (136), $C_3H_4SO_5Ag_2$, bildet zu Rosetten vereinigte, schöne, kleine Nadeln, schwer löslich in Wasser.

2. β-Sulfopropionsäure, $CH_2(SO_3H)CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf β-jodpropionsaures Ammoniak. β-Jodpropionsäure (30 Grm.) wird mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat neutralisirt, etwas mehr als die berechnete Menge (25 Grm.) schwefligsaures Ammoniak hinzugefügt und die Lösung zur Beendigung der Reaktion einige Stunden in schwachem Sieden erhalten. Das Ammoniak wird durch Kochen mit Aetzbaryt vertrieben, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Aus dem so erhaltenen Barytsalz wird die Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure durch Eindampfen gewonnen (136). Die Säure entsteht ferner aus acrylsaurem Ammonium durch direkte Vereinigung mit saurem schwefligsaurem Ammonium (136), gleich-

falls aus dem aus Acroleïn und Natriumdisulfit erhaltenen Additionsprodukte, $CH_2(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CH{OH \atop SO_3Na} + 4H_2O$, bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung (136). Die Imidocarbamin-β-thiomilchsäure, $C{\nearrow NH \atop \searrow NH_2}-S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, erhalten durch Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Thioharnstoff, wird durch Kaliumchlorat und Salzsäure glatt in Harnstoff und β-Sulfopropionsäure übergeführt (137). Die β-Sulfopropionsäure bildet grosse, durchsichtige Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Im Luftbade bei 110° getrocknet, erstarrt die Säure im Exsiccator zu einer strahlig-krystallinischen, sehr hygroskopischen Masse vom Schmp. 68—69°. Bei 150° beginnt sie sich zu zersetzen (136).

Salze (136, 137). Kaliumsalz, $C_3H_4SO_5K_2 + H_2O$. Wohl ausgebildete kleine Prismen, äusserst leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 150°. Saures Kaliumsalz, $C_3H_5SO_5K + H_2O$. Schöne, seideglänzende Nadeln, äusserst leicht löslich in Wasser. Das Krystallwasser wird bei 200° noch nicht vollständig ausgetrieben.

Natriumsalz, $C_3H_4SO_5Na_2 + H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse.

Ammoniumsalz, $C_3H_4SO_5(NH_4)_2 + 4H_2O$. Strahlige, krystallinische, ziemlich hygroskopische Masse. Saures Ammoniumsalz, $C_3H_5SO_5NH_4$. Kleine, kurze, sehr leicht lösliche Prismen.

Baryumsalz, $C_3H_4SO_5Ba + 5H_2O$. Vierseitige, farblose, kleine Tafeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird bei 120 bis 130° wasserfrei; zersetzt sich bei 240—250° noch nicht.

Calciumsalz, $C_3H_4SO_5Ca + H_2O$. Kleine Krystalle.

Magnesiumsalz, $C_3H_4SO_5Mg + 4H_2O$. Rosettenförmig vereinigte, kleine, vierseitige Prismen. Zersetzt sich bei 250° noch nicht.

Bleisalz, $C_3H_4SO_5Pb$. Kleine, körnige Krystalle, in heissem Wasser wenig, in kaltem kaum löslich.

Kupfersalz, $C_3H_4SO_5Cu$, scheidet sich aus der sehr verdünnten, wässrigen Lösung langsam in kleinen, grünen Nadeln aus, die sich auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht wieder lösen.

Silbersalz, $C_3H_4SO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich grosse, in Wasser leicht lösliche, lichtbeständige Tafeln, die ihr Krystallwasser nicht abgeben, ohne sich zu zersetzen. Saures Silbersalz, $C_3H_5SO_5Ag + \frac{1}{2}H_2O$. Compakte Krystalle, die sich wie das neutrale Salz verhalten.

Diäthylester, $C_3H_4SO_5(C_2H_5)_2$ (136). Nicht unzersetzt destillirbares Oel, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. R. Ruer.

Propylverbindungen. Propan (Propylwasserstoff),*) C_3H_8, das dritte Glied in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe, ist ziemlich reichlich im frisch gewonnenen amerikanischen Petroleum enthalten, jedoch daraus nicht rein dar-

*) 1) Ronalds, Journ. pr. Chem. 94, pag. 420. 2) Lefebre, Compt. rend. 67, pag. 1352, 3) Schorlemmer, Ann. 150, pag. 209; 152, pag. 159. 4) Köhnlein, Ber. 16, pag. 561. 5) Berthelot, Bull. soc. chim. 7, pag. 60; 9, pag. 13, 184. 6) Pierre u. Puchot, Ann. 163, pag. 266. 7) Linnemann, Ann. 161, pag. 37. 8) Linnemann, Ann. 136, pag. 41. 9) Zander, Ann. 214, pag. 154. 10) Friedel u. Silva; Zeitschr. Chem. 1871, pag. 489. 11) Reboul, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 458. 12) Cahours, Ann. 76, pag. 283. 13) Reynolds, Ann. 77, pag. 120. 14) Reboul, Compt. rend. 76, pag. 1270. 15) Linnemann, Ann. 161, pag. 62. 16) Eltekow, Ber. 6, pag. 558. 17) Friedel u. Ladenburg, Ann. 142, pag. 315. 18) Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 48. 19) Friedel u. Silva, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 535, 683. 20) Geuther, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 29. 21) Romburgh, Bull. soc. chim. 37, pag. 100. 22) Borsche u. Fittig, Ann. 133, pag. 114. 23) Fittig u. Pfeffer, Ann. 135, pag. 360. 24) Hartenstein, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 313. 25) Romburgh,

gestellt, da es von dem beigemengten Butan nicht getrennt werden kann (1, 2). Man stellt es am bequemsten dar aus Isopropyljodid durch Reduction mit Zink und verdünnter Salzsäure (3) und reinigt das Gas dadurch, dass man es erst durch rauchende Schwefelsäure, dann durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure und endlich durch Kalilauge hindurchleitet. Auch aus Normalpropyljodid kann man es erhalten durch mehrstündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° (4). Ueberhaupt erhält man es nach BERTHELOT aus verschiedenen, 3 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen, wie Jodallyl, Aceton, Glycerin, Cyanäthyl, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° (5). Das Propan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, durch starke Abkühlung ist es zu einer leicht beweglichen, zwischen —25 und —30° siedenden Flüssigkeit condensirbar (2). Im Wasser ist es fast unlöslich, absoluter Alkohol nimmt das 6fache Volumen des Gases auf (5). Das Propan zeigt das den Paraffinen eigene, den meisten chemischen Agentien gegenüber indifferente Verhalten. Chlor wirkt, besonders bei Gegenwart von Jod, leicht darauf ein unter Bildung von Substitutionsprodukten, es scheint jedoch, als ob auf diese Weise höchstens 6 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können (3).

Substitutionsprodukte.

Die Substitutionsprodukte des Propans sind recht genau untersucht. Bei den Monosubstitutionsprodukten lässt die Theorie zwei isomere Formen voraussehen, je nachdem die Substitution an einem endständigen oder dem mittleren Kohlenstoffatome stattgefunden hat:

$$CH_2X \cdot CH_2 \cdot CH_3 \text{ und } CH_3 \cdot CHX \cdot CH_3.$$

Die ersteren werden als die normalen oder α-, die letzteren als die Iso- oder β-Substitutionsprodukte bezeichnet. Bei den Disubstitutionsprodukten ist die Zahl der möglichen Isomerien bei gleichen Substituenten 4, bei verschiedenen 5, man unterscheidet sie, indem man die 3 Kohlenstoffatome des Propans als α-, β-, und γ-Kohlenstoffatome bezeichnet, als aβ, αα etc. Substitutionsprodukte. Bei den weiteren Substitutionsprodukten ist die Bezeichnung ganz analog.

Chlorsubstitutionsprodukte.

Monochlorpropane, C_3H_7Cl.

1. Normales Propylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, ist das erste Produkt der direkten Chlorirung des Propans (3). Bequemer erhält man es durch Ein-

Bull. soc. chim. 36, pag. 553. 26) PINNER, Ber. 10, pag. 1057. 27) BERTHELOT, Ann. 155, pag. 107. 28) KRAFFT u. MERZ, Ber. 8, pag. 1296. 29) BRÜHL, Ann. 203, pag. 13. 30) GUSTAVSON, Journ. russ. chem. Ges. 15, pag. 61. 31) KEKULÉ u. SCHRÖTTER, Ber. 12, pag. 2279. 32) ARONSTEIN, Ber. 14, pag. 607; 16, pag. 391. 33) FORCRAND, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 35. 34) WURTZ, Ann. 104, pag. 244. 35) ELTEKOW, Journ. russ. chem. Ges. 10, pag. 212. 36) NIEDERIST, Ann. 196, pag. 358. 37) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 15, pag. 1497. 38) LINNEMANN, Ann. 138, pag. 125. 39) REBOUL, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 476, 481. 40) OPPENHEIM, Ann. 132, pag. 124. 41) LINNEMANN, Ann. 136, pag. 64. 42) REBOUL, Ann. Suppl. 1, pag. 230. 43) SPRING u. WINSSINGER, Ber. 16, pag. 327, SPRING u. LECRENIER, Ber. 21 R, pag. 83. 44) PINNER, Ann. 179, pag. 44. 45) OPPENHEIM, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 719. 46) CAHOURS, Compt. rend. 31, pag. 291. 47) HENRY, Ber. 7, pag. 757. 48) FRIEDEL u. SILVA, Bull. soc. chim. 17, pag. 532. 49) SIMPSON, Bull. soc. chim. 31, pag. 410. 50) REBOUL, Bull. soc. chim. 26, pag. 278. 51) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 373. 52) DARMSTÄDTER, Ann. 152, pag. 320. 53) BERTHELOT u. LUCA, Jahresber. 1857, pag. 476. 54) HENRY, Ber. 3, pag. 352; 4, pag. 701. 55) FRIEDEL u. SILVA, Jahresber. 1872, pag. 322. 56) LINNE-

wirkung von Salzsäure oder Phosphorpentachlorid auf normalen Propylalkohol (6). Lässt sich auch aus Normalpropyljodid und Einfach-Chlorjod, ClJ, oder Quecksilberchlorid darstellen (7). Farblose, bei 46·4° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·9156 bei 0°, = 0·8918 bei 19·8° (6, 7).

2. Isopropylchlorid (Secundäres Propylchlorid), $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$, wird erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Isopropylalkohol (8). Am besten sättigt man Isopropylalkohol mit Salzsäure und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (9). Es entsteht ferner aus Isopropyljodid durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid im Wasserbade und aus Propylenchlorid durch 24 stündiges Erhitzen mit dem 10 fachen Volumen concentrirter Jodwasserstoffsäure (8). Farblose, bei 36·5° (i. D.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·8588 bei 20° (9). Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht in überwiegender Menge Acetonchlorid, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, während Propylenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ nur in untergeordnetem Maasse auftritt, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 120° entsteht ausschliesslich Propylenchlorid (10).

Dichlorpropane, $C_3H_6Cl_2$. Die 4 von der Theorie geforderten Isomeren sind bekannt.

1. Propylidenchlorid (αα-Dichlorpropan), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$, s. Bd. I, pag. 198.

2. Propylenchlorid (αβ-Dichlorpropan), $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, ist das Hauptprodukt der direkten Chlorirung von Propan (3). Man gewinnt die Verbindung am bequemsten durch direkte Vereinigung von Propylen und Chlor, indem man die Gase in einen geräumigen Ballon zusammenleitet, das entstandene Oel wäscht, über Aetzkalk trocknet und schliesslich zur Entfernung höher gechlorter Produkte rectificirt (12, 13). Man erhält es ferner aus Isopropylchlorid und Chlorjod bei 100° (10), sowie aus Allylchlorid, wenn man dasselbe mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt (14). Farblose, bei 96·8° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·1656 bei 14° (15). Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° liefert es Isopropylchlorid. Mit Wasser auf 210—220° erhitzt, wird es in Propionaldehyd und Aceton übergeführt, indem das zuerst entstehende Propylenglycol durch Wasserabspaltung in diese beiden

MANN, Ann. 160, pag. 240. 57) CHANCEL, Bull. soc. chim. 39, pag. 648. 58) BERTHELOT, Ann. 104, pag. 184. 59) ERLENMEYER, Ann. 139, pag. 228. 60) BUTLEROW, Ann. 145, pag. 275. 61) WÜRTZ, Ann. Suppl. 1, pag. 381. 62) ERLENMEYER, Ann. 126, pag. 305; 139, pag. 211. 63) SIMPSON, Ann. 129, pag. 127. 64) MARKOWNIKOW, Ann. 138, pag. 364. 65) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 92, pag. 30. 66) SEMENOW, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 725. 67) SOROKIN, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 264. 68) SIMPSON, Ann. 127, pag. 372. 69) SOROKIN, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 519. 70) SILVA, Compt. rend. 93, pag. 739. 71) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 359. 72) SIMPSON, Ann. 136, pag. 141. 73) SIMPSON, Jahresber. 1874, pag. 327. 74) SEUBERT, Ber. 18, pag. 2647. 75) CHANCEL, Jahresber. 1853, pag. 503. 76) KRÄMER u. PINNER, Ber. 3, pag. 75. 77) FITTIG, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 44. 78) ROSSI, Ann. 159, pag. 80. 79) LINNEMANN, Ann. 148, pag. 251; 160, pag. 231; 161, pag. 18. 80) TOLLENS, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 457; 1871, pag. 249. 81) NADESCHDIN, Journ. russ. chem. Ges. (2) 14, pag. 539. 82) JAHN, Ber. 13, pag. 988. 83) LE BEL u. GREENE, Amer. chem. Journ. 2, pag. 23. 84) KLIMENKO, Ber. 1, pag. 1604. 85) LIEBEN, Ann. Suppl. 7, pag. 230. 86) HARDY, Ber. 7, pag. 1547. 87) FRÖHLICH, Ann. 202; pag. 295. 88) DESTREM, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 15. 89) GLADSTONE u. TRIBE, Chem. Soc. Journ. 39, pag. 4. 90) CHANCEL, Ann. 151, pag. 304. 91) NORTON u. PRESCOTT, Amer. chem. Journ. 6, pag 243. 92) BRÜHL, Ann. 200, pag. 177. 93) CAHOURS, Compt. rend. 76, pag. 1383; 77, pag. 749. 94) PRIBRAM u. HANDL, Monatsh. 2, pag. 655. 95) WALLACH

Körper übergeht. Das Propylenglycol wird erhalten, wenn man Propylenchlorid mit Wasser und Bleioxyd auf 150° erhitzt (16). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert das Propylenchlorid unter Abspaltung von Salzsäure α- und β-Chlor-propylen; ersteres in überwiegender Menge.

3. Normales Propylenchlorid (αγ-Dichlorpropan), $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, s. Bd. IX, pag. 322.

4. Chloracetol (ββ-Dichlorpropan), $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, wird erhalten durch allmähliches Zufügen von Aceton zu gut gekühltem Phosphorpentachlorid, das daneben entstehende β-Chlorpropylen lässt sich seines niedrigen Siedepunktes wegen (23°) leicht durch Rektification entfernen (17) Es entsteht auch neben Propylenchlorid durch Einwirkung von Chlor auf Isopropylchlorid (10), sowie aus Allylen, C_3H_4, welches bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure in der Kälte direkt 2 Mol. HCl addirt (14). Das Chloracetol ist ein farbloses, bei 69·7° (corr.) siedendes Liquidum vom spec. Gew. = 1·827 bei 16° (15). Alkoholisches Kali entzieht 1 resp. 2 Mol. Salzsäure unter Bildung von β-Chlorpropylen und Allylen. Beim Erhitzen mit Natrium auf 130—150° entsteht Propylen (18). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160—180° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 130° wird es in Aceton übergeführt.

Trichlorpropane, $C_3H_5Cl_3$. Auch hier sind sämmtliche 5 möglichen Isomeren dargestellt.

1. ααα-Trichlorpropan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$, entsteht aus Orthopropylsulfonsäure und Dreifach-Chlorjod bei 150—160° neben anderen Produkten, sowie bei der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von etwas Jod auf Propylsulfid neben Pentachlorpropan. Siedep. 145—150°, liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd propionsaures Silber (43).

2. Chlorpropylenchlorid (α-Chlorpropylidenchlorid, ααβ-Trichlorpropan), $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorid und Propylidenchlorid im direkten Sonnenlichte und bildet eine bei 140° siedende Flüssigkeit (19).

3. β-Chlorpropylidenchlorid (ααγ-Trichlorpropan), $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acroleïn oder β-Chlorpropionaldehyd (20, 21), siedet bei 146—148° und hat das spec. Gew.=1·362

u. SCHULZE, Ber. 14, pag. 421. 96) SCHMITT, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 576. 97) MAZUROWSKA, Journ. pr. Chem. (2) 13, pag. 162. 98) ROESE, Ann. 205, pag. 227. 99) PAWLEWSKI, Ber. 17, pag. 1606. 100) CAHOURS, Compt. rend. 76, pag. 1387. 101) RÖMER, Ber. 6, pag. 1102. 102) BISCHOFF, Ber. 7, pag. 1082. 103) TOLLENS, Ber. 5, pag. 621 u. 1045. 104) BERTHELOT, Jahresb. 1855, pag. 611. 105) FRIEDEL, Ann. 124, pag. 327. 106) LINNEMANN, Ann. 140, pag. 178. 107) NIEDERIST, Ann. 186, pag. 391. 108) FLAWITZKY, Ann. 175, pag. 380. 109) BUTLEROW u. OSSOKIN, Ann. 145, pag. 257. 110) MEYER, Ber. 9, pag. 535; vergl. auch LINNEMANN, Ber. 10, pag. 1111. 111) REBOUL, Compt. rend. 92, pag. 1422, 1464. 112) SILVA, Bull. soc. chim. 12, pag. 227. 113) KISSEL, Journ. russ. chem. Ges. 14, pag. 229. 114) SILVA, Ann. 154, pag. 256. 115) COUNCLER, Journ. pr. Chem. (2) 18, pag. 389. 116) GERLICH, Ann. 178, pag. 82. 117) GARZAROLI, Ann. 210, pag. 77. 118) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 438. 119) HARTMANN, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 383. 120) ELTEKOW, Journ. russ. chem. Ges. 10, pag. 210. 121) LOURENÇO, Ann. 120, pag. 91. 122) HANRIOT, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 84. 123) BELOHOUBEK, Ber. 12, pag. 1873. 124) FLAWITZKY, Journ. russ. chem. Ges. 10, pag. 348. 125) FLAWITZKY, Ber. 11, pag. 1256. 126) HENRY, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 261. 127) OSER, Ann. Suppl. 1, pag. 254. 128) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 367. 129) MARKOWNIKOW, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 423. 130) HENRY, Ber. 7, pag. 1649, 1790. 131) HENRY, Bull. soc. chim. 25, pag. 389. 132) HENRY, Ann. chim. phys. (4) 27,

bei 15° (21). Alkoholisches Kali entzieht ein Mol. HCl unter Bildung von Allylidenchlorid, $CH_2 = CH \cdot CHCl_2$, daneben entsteht wenig Epidichlorhydrin, $CHCl = CH \cdot CH_2Cl$.

4. Gechlortes Chloracetol (αββ-Trichlorpropan), $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloraceton sowie durch direkte Chlorirung von Chloracetol, $(CH_3)_2CCl_2$, mittelst Chlor oder Chlorjod, ferner bei der direkten Vereinigung von β-Chlorpropylen, $CH_3 \cdot CCl{=}CH_2$, mit Chlor bei 0° in direktem Sonnenlicht (19). Siedep. 123°. Alkoholisches Kali entzieht 1 Mol. HCl unter Bildung zweier isomerer Dichlorpropylene.

5. Trichlorhydrin, (αβγ-Trichlorpropan), s. Bd. IV., pag. 406.

Tetrachlorpropane, $C_3H_4Cl_4$.

1. Zweifach gechlortes Chloracetol, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$, entsteht neben wenig Pentachlorpropan vom Siedep. 194° aus Dichloraceton beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (22). Bei 153° siedende Flüssigkeit. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Ammoniak zerfällt es in Salzsäure und Trichlorpropylen vom Siedep. 115°, bei der Einwirkung von Natrium entsteht Allylen.

2. α-Tetrachlorglycid, $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$, erhalten durch Einleiten von Chlor in α-Epidichlorhydrin bis zur Sättigung, ist eine bei 164° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·496 bei 17°. Alkoholisches Kali liefert ein Trichlorpropylen vom Siedep. 142°, Natrium Allylen neben Propylen (23).

3. β-Tetrachlorglycid, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, aus β-Epidichlorhydrin und Chlor (24), sowie aus Allylidenchlorid, $CH_2 = CH - CHCl_2$ und Chlor (25), ist eine bei 179—180° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·521 bei 15°.

4. Ein durch Chlorirung von Propan in direktem Sonnenlichte erhaltenes Tetrachlorpropan bildet kleine Nadeln vom Schmp. 177—178°. Es verflüchtigt sich an der Luft und hat einen campherartigen Geruch (3).

Andere Tetrachlorpropane, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist, sind erhalten worden aus Aldehyd und Chlor als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butyrchloral (26) — bei 150° siedende Flüssigkeit — aus β-Chlorpropylen und Chlor (27) — bei 161—166° siedende Flüssigkeit — aus Isopropyljodid und Chlor (27) — campherähnliche Krystalle, Schmp. 145°, Siedep. 180—190°, — und aus Propylenchlorid und Chlor (12) als bei 195—200° siedende Flüssigkeit.

pag. 263. 133) Eltekow, Journ. russ. chem. Ges. 14, pag. 394. 134) le Bel, Compt. rend. 92, pag. 543. 135) Victor Meyer, Ann. 171, pag. 36. 136) V. Meyer u. Locher, Ann. 180, pag. 163. 137) Meyer u. Tscherniak, Ann. 180, pag. 112. 138) Meyer, Ann. 175, pag. 114. 139) Meyer u. Lecco, Ber. 9, pag. 395. 140) Meyer u. Constam, Ann. 214, pag. 333. 141) Kisel, Journ. russ. chem. Ges. 16, pag. 135; Ber. 17, R. pag. 166. 142) Chancel, Bull. soc. chim. 31, pag. 503, vergl. auch Ann. 52, pag. 296; 64, pag. 331. 143) Kurtz, Ann. 161, pag. 208. 144) Ter Meer, Ann. 181, pag. 19. 145) Meyer u. Locher, Ann. 180, pag. 147. 146) Bredt, Ber. 15, pag. 2322. 147) Hofmann, Ber. 15, pag 768. 148) Mendius, Ann. 121, pag. 133. 149) Ladenburg, Ber. 19, pag. 783. 150) Vincent, Compt. rend. 103, pag. 208; Bull. soc. chim. 46, pag. 287. 151) Malbot, Compt. rend. 104, pag. 998. 152) Wallach u. Schulze, Ber. 14, pag. 422. 153) Meyer u. Forster, Ber. 9, pag. 535. 154) Chapmann u. Thorpe, Ann. 142, pag. 176. 155) Topsoë, Jahresber. 1883, pag. 621. 156) Henry, Ber. 8, pag. 399. 157) Siersch, Ann. 144, pag. 144. 158) Römer, Ber. 6, pag. 1101, 786. 159) Liebermann u. Paal, Ber. 16, pag. 526. 160) Jahn, Monatsh. 3, pag. 166. 161) Siersch, Ann. 148, pag. 263; van Zande, Rec. trav. chim. 8, pag. 202. 162) Gautier, Ann. 149, pag. 159. 163) V. Meyer u. Warrington, Ber. 20, pag. 505. 164) Goldschmidt, Ber. 20, pag. 728. 165) Tafel, Ber. 19, pag. 1926. 166) Duvillier u. Büisine, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 304.

Pentachlorpropane, $C_3H_3Cl_5$.

1. Aus Dichloraceton und Phosphorpentachlorid (22) s. o. Verdankt vielleicht seine Entstehung einem geringen Gehalte des Dichloracetons an Trichloraceton. Siedep. 194°.

2. Aus zweifach gechlortem Chloracetol bei der Einwirkung von Chlor (22). Prismen, leicht löslich in Alkohol.

3. Aus Propylenchlorid und Chlor (12). Siedep. 220—225°.

4. Aus Propylsulfid und Chlor bei Gegenwart von Jod. Weiss, krystallisirt. Siedep. 170° (43).

Hexachlorpropane, $C_3H_2Cl_6$.

1. Symmetrisches Hexachlorpropan, $CHCl_2\cdot CCl_2\cdot CHCl_2$. Entsteht neben Pentachlorpropylen, $CCl_2=CCl\cdot CHCl_2$, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf symmetrisches Tetrachloraceton beim Erwärmen im Wasserbade. Farbloses, schweres, bei 184—188° unter geringer Zersetzung siedendes Oel von terpentinölartigem Geruch (199).

2. Hexachlorpropan, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorid (12). Bei 240—245° siedende Flüssigkeit von 1·627 spec. Gew.

3. Hexachlorpropan, das Endprodukt der Chlorirung des Propans (3), ist eine gegen 250° siedende Flüssigkeit von campherartigem Geruche. Wahrscheinlich identisch mit 2.

Heptachlorpropan, C_3HCl_7, will CAHOURS durch Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorid als eine bei 260° siedende Flüssigkeit von 1·731 spec. Gew. erhalten haben (12).

Perchlorpropan, C_3Cl_8. Die vollständige Substitution der Wasserstoffatome des Propans durch Chlor gelingt durch Erhitzen einer der vorigen Chlorverbindungen, wie des Propylchlorids, am besten des Trichlorhydrins, mit überschüssigem Dreifach-Chlorjod auf 200° (28). Auf dieselbe Weise erhält man es aus Isobutylchlorid, in diesem Falle unter Abspaltung von Perchlormethan (28). Blättrige bis schuppige Krystalle vom Schmp. 160°, die in Alkohol, Aether, Ligroïn ausserordentlich leicht löslich sind. Siedep. 268—269° bei 734 Millim. Beim Erhitzen auf 300° zerfällt es in Perchlormethan und Perchloräthylen.

---

167) HJORTDAHL, Jahresb. 1882, pag. 476. 168) HOFMANN, Ber. 6, pag. 308. 169) BEREND, Ber. 17, pag. 510. 170) MORLEY, Compt. rend. 91, pag. 333; Jahresber. 1880, pag. 523, Ber. 13, pag. 1805. 171) LADENBURG, Ber. 14, pag. 1876, 2406. 172) LADENBURG, Ber. 15, pag. 1145. 173) ROTH, Ber. 15, pag. 1149. 174) HOFMANN, Ber. 6, pag. 293, 304. 175) MICHAELIS, Ber. 13, pag. 2175. 176) FOSSEK, Monatsh. 7, pag. 29; ZEPHAROVICH, Monatsh. 7, pag .30. 177) CAHOURS, Compt. rend. 76, pag. 133, 748, 1383. 178) PAPE, Ann. 222, pag. 354. 179) SCHTSCHERBAKOW, Journ. russ. chem. Ges. 13, pag. 350. 180) PAPE, Ber. 14, pag. 1873. 181) CAHOURS u. DEMARCAY, Bull. 34, pag. 475. 182) BERTONI, Gazetta chim. 17, 1886, pag. 512; Ber. 20 R., pag. 209. 183) SOKOLOW, Ber. 21 R., pag. 616. 184) MOLTSCHANOWSKY, Ber. 22 R., pag. 250. 185) BEWAD, Ber. 22 R., pag. 251. 186) SCALA, Ber. 20 R., pag. 209. 187) LANGELI, Gaz. chim. 16, 1886, pag. 385; Ber. 20 R., pag. 103. 188) ROLAND SHOLL, Ber. 21. pag. 506. 189) GUSTAVSON u. DOMJANOFF, Journ. pr. chem. (2) 38, pag. 201. 190) MESLANS, Compt. rend. 108, pag. 352. 191) SÄNGER, Ann. 232' pag. 1. 192) JAEHNE, Ann. 256, pag. 269. 193) STRACHE, Ber. 21, pag. 2358. 194) HOFMANN, Ber. 21, pag. 2332. 195) GABRIEL u. WEINER, Ber. 21, pag. 2669. 196) PAAL Ber. 21, pag. 3190; PAAL u. HERMANN, Ber. 22, pag. 3076. 197) LÖHR, Ann. 261, pag. 48. 198) WISLICENUS, Ann. 248, pag. 281. 199) LEVY u. CURCHOD, Ann. 252, pag. 330. 200) THOMAS, Rec. trav. chim. 9, pag. 69; Ber. 23. R., pag. 505.

Bromsubstitutionsprodukte.

Monobrompropane, C_3H_7Br.

1. Normalpropylbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, wird dargestellt durch Einwirkung von Bromwasserstoff (7) oder Brom und Phosphor (6) auf normalen Propylalkohol. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 70·82° (corr.) und dem spec. Gew. = 1·388 bei 0°, = 1·3577 bei 16°, = 1·3520 bei 20° (29). Beim Kochen mit Aluminiumbromid verwandelt es sich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} in Isopropylbromid (30, 31). Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn auch niemals vollkommen, durch Erhitzen des Propylbromids in zugeschmolzenen Röhren auf 280° (32). Verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und Wasser zu der krystallisirenden Verbindung $C_3H_7Br \cdot 2H_2S + 23H_2O$ (33).

2. Secundäres Propylbromid (Isopropylbromid), $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Man stellt dasselbe durch Erhitzen von mit Bromwasserstoff gesättigtem Isopropylalkohol auf 150° dar (8). Man erhält es auch durch Erhitzen von Propylenbromid mit dem 4fachen Volumen concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° (7), sowie aus dem normalen Propylbromid in der oben besprochenen Weise. Siedep. 59—59·5° bei 740 Millim., spec. Gew. = 1·3097 bei 20° (29).

Dibrompropane, $C_3H_6Br_2$.

1. Propylidenbromid (αα-Dibrompropan), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$, s. Bd. I, pag. 198.

2. Gewöhnliches Propylenbromid (αβ-Dibrompropan), $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, wird dargestellt durch Einleiten von Propylen in Brom (12, 13, 34) und kann auch durch Einwirkung von Brom auf Propylbromid bei 130° (7) und auf Isopropylbromid bei 150° (8) erhalten werden. Farblose, bei 141·6° siedende Flüssigkeit von 1·9463 spec. Gew. bei 17° (7). Durch Zink und Essigsäure oder Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es zu Propylen reducirt (7). Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei 150° Jsopropylbromid. Beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Aceton, Propionaldehyd und Propylenglycol (35), beim anhaltenden Kochen mit Wasser erhält man Propylenglycol neben wenig Aceton (36), wogegen es beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser ausschliesslich Propionaldehyd liefert (37). Alkoholisches Kali entzieht 1 resp. 2 Mol. HBr unter Bildung zweier isomerer Brompropylene bezw. Allylen.

3. Normales Propylenbromid, (Trimethylenbromid, αγ-Dibrompropan), $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. s. Bd. IX, pag. 323.

4. Bromacetol (ββ-Dibrompropan), $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentabromid (38) oder Phosphorchlorobromid, PCl_3Br_2 (18) auf Aceton, sowie durch Vereinigung von Allylen oder β-Brompropylen, $CH_3 \cdot CBr = CH_2$, mit Bromwasserstoffsäure (11) bildet eine farblose, unter 740 Millim. Druck bei 114—114.5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·8149 bei 0°, = 1·7825 bei 20° (18). Alkoholisches Kali, welches es viel langsamer angreift, als Propylenbromid, liefert β-Brompropylen. Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° wird es in Aceton übergeführt, Zink und Eisessig reduciren zu Propan (15).

Tribrompropane, $C_3H_5Br_3$.

1. Brompropylenbromid (ααβ-Tribrompropan), $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, erhalten aus α-Monobrompropylen durch Vereinigung mit Brom (39), siedet bei 200—201° (corr.), spec. Gew. = 2·356 bei 18°.

2. Gebromtes Bromacetol (αββ-Tribrompropan), $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$. Aus β-Brompropylen und Brom (39). Bei 190—191° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 2·349 bei 8°, = 2·33 bei 12°.

3. Tribromhydrin (αβγ-Tribrompropan), $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, s. Bd. IV., pag. 407.

Tetrabrompropane, $C_3H_4Br_4$.

1. Allylentetrabromid, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$, entsteht durch direkte Vereinigung von Allylen mit Brom (40). Campherartig riechende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung siedet, bei 10 Millim. Druck zwischen 110 und 130° unzersetzt übergeht.

2. Symmetrisches Allylentetrabromid, $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$. Aus symmetrischem Allylen und Brom (24). Blättchen vom Schmp. 195°. Nach neueren Versuchen (189) eine bei —18° erstarrende Flüssigkeit.

Tetrabrompropane, deren Constitution noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, sind ferner erhalten worden:

Aus Isopropylbromid und Brom (dreifach gebromtes Isopropylbromid), Krystalle vom Schmp. 69° (41).

Aus Propylenbromid und Brom (Dibrompropylenbromid). Siedep. 226° (12).

Aus Epidibromhydrin, $C_3H_4Br_2$ und Brom (Tetrabromglycid), Siedep. 250—252° (42).

Pentabrompropane, $C_3H_3Br_5$.

1. Aus ααβ-Tribrompropylen und Brom. Dicke Prismen vom Schmp. 173° (44, 45).

2. Aus Propylen durch Einwirkung von Brom. Siedep. 255°. Spec. Gew. = 2·601 (46).

3. Propargylpentabromid, $CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$, aus Propargylbromid, $CH \equiv C - CH_2Br$ und Brom, ist eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit vom spec. Gew. = 3·01 bei 10° (47).

Chlorbromsubstitutionsprodukte.

Chlorbrompropane, C_3H_6ClBr.

1. α-Chlor-β-Brompropan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. Entsteht neben dem normalen Propylenchlorobromid aus Allylchlorid und Bromwasserstoff in kleiner Menge (39). Siedep. 120°.

2. α-Brom-β-Chlorpropan, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Br$, erhalten durch Kochen von Propylenbromid mit Quecksilberchlorid (48), jedenfalls gemengt mit dem vorigen. Siedep. 120°. Ein mit 1 oder 2 identisches Bromid entsteht durch Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen (49).

3. Normales Propylenchlorobromid (Trimethylenchlorobromid, α-Chlor-γ-Brompropan), $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, s. Bd. IX., pag. 323.

4. Propylidenchlorobromid (αα-Chlorbrompropan), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHClBr$, erhalten durch Vereinigung von α-Chlorpropylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte, siedet bei 110—112°. Spec. Gew. = 1·59 bei 20° (39).

5. Chlorbromacetol (ββ-Chlorbrompropan), $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_3$, aus β-Chlorpropylen und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte, siedet bei 93—95·5° bei 745 Millim. Spec. Gew. = 1·474 bei 21° (39).

Chordibrompropane, $C_3H_5ClBr_2$.

1. α-Chlorpropylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHClBr$, erhalten aus α-Chlorpropylen und Brom, siedet bei 177—177·5° (50).

2. β-Chlorpropylenbromid, $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_2Br$, aus β-Chlorpropylen und Brom, siedet bei 169—170° (48, 50).

3. γ-Chlorpropylenbromid (Chlorallylbromid), $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$, aus Allylchlorid und Brom (51) oder durch Einwirkung von Phosphorpentabromid oder Phosphorchlorobromid, PCl_3Br_2 auf Epichlorhydrin (42, 52) ist eine bei 202—203° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 2·085 bei 9° (42). Festes Kali liefert unter Abspaltung von Bromwasserstoff Chlorbromglycid, $CH_2 = CBr \cdot CH_2Cl$, alkoholisches Kali Aethylpropargyläther.

4. Chlordibromhydrin, $CH_2Br \cdot CHCl \cdot CH_2Br$ (53). Siedep. 200°.

5. Bromallylchlorobromid, $C_3H_5Br \cdot ClBr$ (49). Siedep. 197—199°.

Chlortribrompropan, $C_3H_4ClBr_3$, erhalten aus Chlorbromglycid, C_3H_4ClBr und Brom (42), bildet eine bei 238° siedende Flüssigkeit von 2·39 spec. Gew. bei 14°.

Dichlorbrompropane, $C_3H_5Cl_2Br$.

1. Brompropylenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHBrCl$ (?) (38). Siedep. 156 bis 160°.

2. Dichlorbromhydrin, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Br$, ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorbromhydrin, $CH_2Br \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, erhalten worden (54).

3. Bromdichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Dichlorhydrin erhalten, siedet bei 176° (53).

4. Allyldichlorobromid wird aus Allylbromid und Chlorbrom als eine bei 180—187° siedende Flüssigkeit gewonnen (49).

Dichlordibrompropane, $C_3H_4Cl_2Br_2$.

1. Allylendichlorodibromid, $CH_3 \cdot CClBr \cdot CHClBr$, durch Vereinigung von Allylendichlorid mit Brom erhalten, siedet bei 188° (44, 55).

2. α-Epidichlorhydrinbromid, $CH_2Cl \cdot CClBr \cdot CH_2Br$, entsteht durch Vereinigung von α-Epidichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CCl = CH_2$ mit Brom (55). Siedepunkt 205°.

3. β-Epidichlorhydrinbromid, $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CHClBr$. Wie das vorige aus β-Epidichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH = CHCl$ (42, 55, 24). Siedep. 220 bis 225°, spec. Gew. = 2·190 bei 0°, = 2·147 bei 25° (55).

Dichlortribrompropan, $C_3H_3Cl_2Br_3$ (44). Krystalle vom Schmp. 207°.

Iodsubstitutionsprodukte.

Monojodpropane, C_3H_7J.

1. Normalpropyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, wird durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Propylalkohol dargestellt (56, 57) und ist ein stark ätherisch riechendes Oel, welches unter 740·9 Millim. Druck bei 101·7° siedet. Spec. Gew. = 1·7427 bei 20° (29).

2. Isopropyljodid, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$, entsteht durch direkte Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoffsäure (58, 59, 60), sowie aus Propylenglycol (61), Glycerin (62) und Allyljodid (63) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure.

Zu seiner Darstellung werden in ein Gemenge von 200 Grm. Glycerin (von 1·25 spec. Gew.), 160 Grm. Wasser und 300 Grm. Jod allmählich 55 Grm. gewöhnlicher Phosphor eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wird langsam abdestillirt, das Destillat, um es möglichst von Jodallyl zu befreien, zurückgegossen und nochmals destillirt. Man wäscht mit Sodalösung und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektificirt. Zur vollständigen Befreiung von Jodallyl wird das Oel mit Jodwasserstoff gesättigt und einige Stunden stehen gelassen (64). Das entstehende Jodallyl ist das erste Produkt der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Glycerin.

Das Isopropyljodid ist eine farblose, bei 89·5° (corr.) siedende Flüssigkeit von 1·7109 spec. Gew. bei 15° (7). Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° geht es in Isopropylalkohol über.

Dijodpropane, $C_3H_6J_2$.

1. Propylenjodid (αβ-Dijodpropan), $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$, wird als schweres, farbloses Oel von 2·49 spec. Gew. bei 18·5° durch Einwirkung von Propylen auf Jod im Sonnenlicht oder bei 50—60° gewonnen (65). Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Propylen.

2. Normales Propylenjodid (Trimethylenjodid, αγ-Dijodpropan), $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, s. Bd. IX, pag. 324.

3. Jodacetol (Allylendihydrojodid, ββ-Dijodpropan), $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot CH_3$, entsteht durch direkte Vereinigung von Allylen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (45, 66) und stellt eine farblose, bei 147—148° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 2·4458 bei 0° dar (66). Alkoholisches Kali liefert β-Jodpropylen, feuchtes Silberoxyd Aceton (67).

Chlorjod- und Bromjodsubstitutionsprodukte.

Chlorjodpropane, C_3H_6ClJ

1. Propylenchlorojodid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2J$, welches durch Einleiten von Propylen in eine wässrige Chlorjodlösung dargestellt wird (68), ist eine bei 148 bis 149° siedende (69) Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·932 bei 0°, = 1·889 bei 25°. Erwärmen mit überschüssiger, rauchender Jodwasserstoffsäure führt es in Isopropyljodid über. Bei Anwendung von 1 Mol. Jodwasserstoff erhält man Isopropylchlorid (70). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht β-Chlorpropylen (67).

2. Chlorjodacetol (ββ-Chlorjodpropan), $CH_3 \cdot CClJ \cdot CH_3$, aus β-Chlorpropylen durch direkte Vereinigung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, zersetzt sich auch beim Destilliren im Vacuum. Siedet bei 10 Millim. Druck bei 110 bis 130°. Geht mit feuchtem Silberoxyd in Aceton über (71).

Dichlorjodpropan, $C_3H_5Cl_2J$.

Dichlorjodhydrin, $CH_2Cl \cdot CHJ \cdot CH_2Cl$ (?), entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorjodhydrin und aus Allylchlorid und Chlorjod (54). Siedep. 205°.

Das durch Einwirkung von wässrigem Chlorjod auf Allyljodid entstehende, zwischen 205 und 210° siedende Produkt ist wahrscheinlich mit obigen identisch (72).

Bromjodpropane, C_3H_6BrJ.

1. Propylenbromojodid, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2Br$ (?), erhalten durch Einleiten von Propylen in eine wässrige Lösung von Bromjod, siedet unter Zersetzung von 160—168° (73).

2. Bromojodacetol (β-Bromjodpropan), $CH_3 \cdot CBrJ \cdot CH_3$, erhalten durch direkte Vereinigung von β-Brompropylen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, siedet unter geringer Zersetzung von 147—148°. Spec. Gew. 2·20 bei 11°. Alkoholisches Kali liefert hauptsächlich β-Brompropylen neben wenig β-Jodpropylen (39).

Chlorbromjodpropan (Chlorbromjodhydrin), C_3H_5ClBrJ, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Chlorjodhydrin, C_3H_6ClJO (54). Nicht destillirbares Oel vom spec. Gew. = 2·325 bei 9°.

Fluorsubstitutionsprodukte.

Propylfluorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Fl$ (74). Bildet sich beim Erhitzen von propylschwefelsaurem Kalium mit saurem Kaliumfluorid in relativ geringer Menge. Daneben entstehen Kohlensäure, bedeutende Mengen Kohlenoxyd und

Sauerstoff. Man erhält es auch aus Propyljodid durch Einwirkung von Fluorsilber (190). Aetherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das sich bei + 2° zu einer farblosen, das Glas nicht angreifenden Flüssigkeit verdichtet. Löslich in dem gleichen Volumen Wasser von 16°, leicht löslich in Alkoholen, Benzol, Aether, Alkyljodüren.

Isopropylfluorid, $CH_3 \cdot CHFl \cdot CH_3$ (190), erhalten aus Isopropyljodid und Fluorsilber, verflüssigt sich gegen — 5°, bei einem Drucke von etwas über 3 Atmosphären bei 18°. Löslich in $\frac{3}{4}$ Vol. Wasser von 15°, leicht löslich in Benzol, Aether und Isopropyljodid.

Alkohole.

I. Einsäurige Alkohole, $C_3H_7(OH)$.

1. Normaler Propylalkohol (primärer Propylalkohol, Aethylcarbinol), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Er wurde 1853 von CHANCEL (75) in dem Fuselöle des aus Weintrebern bereiteten Branntweins entdeckt. Auch im Vorlaufe des Rohspiritusfuselöls ist er aufgefunden worden (76, 77, 6). Aus letzterem lässt er sich in grösserer Menge erhalten, doch ist es schwierig, ihn durch fractionnirte Destillation in ganz reinem Zustande zu erhalten. Zur Reindarstellung verwandelt man den zwischen 85 und 110° siedenden Theil des Fuselöls in die Bromide, die sich leicht durch fractionnirte Destillation trennen lassen. Das bei 71° siedende Bromid wird durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder essigsaurem Kali in den Essigester übergeführt und dieser durch Kalilauge zersetzt (77). Er entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Propionaldehyd (78) und Propionsäureanhydrid (79) und neben Aethylalkohol und andern Körpern beim Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (80). Farblose, alkoholisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 97·4° (corr.) und dem spec. Gew. = 0·8205 bei 0°, = 0·8066 bei 15° (79). Ausdehnungscoëfficient: $V = 1 + 0{\cdot}00077430t + 0{\cdot}0000049689t^2 - 0{\cdot}000000014069t^3$ (9). Kritische Temperatur 254·1° (81). Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältnisse, Chlorcalcium scheidet ihn aus seiner Lösung wieder ab. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er Propionaldehyd und Propionsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Kohlensäure, Oxalsäure und Propylacetat (84). Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Propylen (82), ebenso bei der Einwirkung von Chlorzink in der Wärme in überwiegender Menge (83). Mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform (85), mit Brom Propylbromid und eine Verbindung von Propylbromal mit Propylalkohol, $C_3H_8O \cdot C_3H_3Br_3O$ (86).

Alkoholate.

Natriumalkoholat (87), $C_3H_7ONa \cdot 2C_3H_8O$. Um es alkoholfrei zu erhalten, muss es auf 220° erhitzt werden.

Baryumalkoholat, $(C_3H_7O)_2Ba$ (88). Weisses, sich an der Luft rasch bräunendes, leicht zersetzliches Pulver. Liefert bei der trocknen Destillation Baryumcarbonat, Wasserstoff, Methan, Aethylen und Propylen.

Calciumalkoholat, $(C_3H_7O)_2Ca$ (88). Liefert bei der trocknen Destillation Calciumcarbonat, Wasserstoff, Methan, Propylen und Diaethylketon.

Aluminiumalkoholat, $(C_3H_7O)_3Al$. Schmp. 60°. Spec. Gew. 1·026 bei 4° (89).

Aether.

Propyläther, $(C_3H_7)_2O$, wird erhalten durch Einwirkung von Propyljodid auf Kaliumpropylat (90). Zu seiner Darstellung fügt man zu gepulvertem Aetzkali Propylalkohol, dann Propyljodid und erhitzt das Ganze in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben. Er entsteht auch durch Einwirkung von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd auf Propyljodid (7),

sowie durch Erhitzen von Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° (91). Farblose, leicht bewegliche, bei 90·7° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·7443 bei 21·2° (9).

Methylpropyläther, $CH_3OC_3H_7$ (90), erhalten durch Einwirkung von Aetzkali auf Jodmethyl und Propylalkohol, siedet bei 49—52°.

Aethylpropyläther, $C_2H_5OC_3H_7$, erhalten durch Erhitzen gleicher Moleküle Aethyl- und Propylalkohol mit Schwefelsäure (91), sowie durch Einwirkung von Propylbromid auf Natriumäthylat (92), siedet bei 63—64° unter 748 Millim. Druck (92).

Ester.

Propylnitrit, $C_3H_7NO_2$ (93, 94). Siedep. 53—60° bei 736 Millim., spec. Gew. = 0·9981 bei 0°.

Propylnitrat, $C_3H_7NO_3$, erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Propylalkohol bei Gegenwart von Harnstoff (95), siedet bei 110·5°.

Unterphosphorsäurepropyläther, $P_2O_6(C_3H_7)_4$, erhalten aus Silberhypophosphat und Propyljodid bei 120°, ist eine schwere, dicke, farblose Flüssigkeit von 1·134 spec. Gew. bei 15°. Bei 8 tägigem Stehen mit Wasser und Baryumcarbonat entsteht propylunterphosphorsaures Baryum, $P_2O_6C_3H_7HBa + 6H_2O$, lange, weisse Nadeln (191).

Propylphosphorigsäureäther, $P(OC_3H_7)_3$, erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf krystallalkoholfreies Natriumpropylalkoholat, ist eine schwach gelblich gefärbte, bei 240° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit von 1·004 spec. Gew. bei 15° (192).

Propylschwefelsäure, $C_3H_7SO_4H$ (75, 96), wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Propylalkohol erhalten.

Kaliumsals, $C_3H_7SO_4K$, leicht löslich. — Baryumsalz, $(C_3H_7SO_4)_2Ba + 3H_2O$ (96).

Dipropylsulfat, $(C_3H_7)_2SO_4$, erhalten durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Propylalkohol (97), bildet eine dunkle, syrupartige Flüssigkeit von neutraler Reaktion. Wasser zersetzt es zu Propylschwefelsäure.

Tripropylborat, $(C_3H_7)_3BO_3$ (93). Siedep. 172—175°.

Tetrapropylsilicat, $(C_3H_7)_4SiO_4$ (93), siedet bei 225—227°. Spec. Gew. = 0·915 bei 18°. Liefert beim Erhitzen mit Chlorsilicium auf 160° $(C_3H_7)_3SiO_3Cl$ und $(C_3H_7)_2SiO_2Cl_2$.

Orthokohlensäurepropyläther, $(C_3H_7)_4CO_4$ (98), erhalten durch Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumpropylat, siedet bei 224·2° (corr.).

Kohlensäuredipropylester, $(C_3H_7)_2CO_3$ (93, 98), erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäurepropylester auf Natriumpropylat, ist eine bei 168·2° (corr.) siedende Flüssigkeit von 0·949 spec. Gew. bei 17°.

Kohlensäuremethylpropylester $(C_3H_7)(CH_3)CO_3$ (98). Siedep. 130·8°.

Kohlensäureäthylpropylester $(C_3H_7)(C_2H_5)CO_3$ (99). Bei 145·6° siedende Flüssigkeit.

Propylxanthogensäure, $C_3H_7O\cdot CS\cdot SH$. Das Kaliumsalz, gelbe, seideglänzende Nadeln erhält man, wenn man eine Lösung von Kali in Propylalkohol mit Schwefelkohlenstoff mischt. Die freie Säure ist ein unbeständiges, blassgelbes, in Wasser unlösliches Oel. Der Methylester siedet bei 202·1—203·6° (corr.), der Aethylester bei 215·6—217·6° (corr.) (186).

Chlorkohlensäurepropylester, $(C_3H_7)CO_2Cl$ (98), erhalten durch Einleiten von Phosgengas in kalt gehaltenen und vor der Einwirkung des Sonnenlichtes geschützten Propylalkohol, stellt eine bei 115·2° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·094 bei 15° dar.

Carbaminsäurepropylester, $C_3H_7CO_2NH_2$, erhalten aus dem vorigen durch Einwirkung von Ammoniak (101) oder durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (100), bildet lange Prismen vom Schmp. 53° und dem Siedep. 194—196°, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer löslich sind. Giebt mit Aldehyd bei Gegenwart von etwas Salzsäure Aethylidenpropylurethan, $CH_3\cdot CH(NHCO_2C_3H_7)_2$, Nadeln vom Schmp. 115 bis 116° (102).

Substitutionsprodukte. Die Halogensubstitutionsprodukte des Propylalkohols sind theils beim Glycerin (s. dort), theils bei dem Trimethylenglycol (s. den Artikel Polymethylenverbindungen), theils bei dem Propylenglycol (s. u.) als Chlor (bromojod) hydrine beschrieben.

Hier sei nur erwähnt der

Dicyanpropylalkohol (Allylalkoholcyanid), $CH_2CN\cdot CHCN\cdot CH_2OH$. Er wird durch Vereinigung von Cyan mit Allylalkohol als eine bei 150—151° siedende Flüssigkeit erhalten. Rauchende Salzsäure liefert Salmiak, Cyanameisensäureallylester, Allylchlorid und Oxamid (103).

2. Isopropylalkohol (secundärer Propylalkohol, Dimethylcarbinol), $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Derselbe wurde zuerst im Jahre 1855 von BERTHELOT (104) aus Isopropylschwefelsäure (erhalten aus Propylen durch direkte Vereinigung mit Schwefelsäure) durch Destillation mit Wasser erhalten, jedoch für identisch mit dem aus dem Fuselöle gewonnenen normalen Propylalkohol gehalten. FRIEDEL erhielt ihn dann 1862 durch Reduction von Aceton mit Natriumamalgam und erkannte ihn als verschieden von dem aus Fuselöl gewonnenen (105), nachdem KOLBE schon mehrere Jahre vorher auf Grund theoretischer Betrachtungen seine Existenz und sein chemisches Verhalten vorausgesagt hatte. Er entsteht ferner aus Propylenoxyd durch Reduktion mit Natriumamalgam (106). Am bequemsten erhält man ihn aus Isopropyljodid, entweder durch längeres Erhitzen mit der 15fachen Menge Wassers in geschlossenen Gefässen auf 100° (107) oder durch längeres Kochen mit 10 Thln. Wasser und überschüssigem Bleihydroxyd am Rückflusskühler (108). Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Glycoljodhydrin, $CH_2J\cdot CH_2OH$, erhält man statt des zu erwartenden normalen Propylalkohols den Isopropylalkohol (109). Auch bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf salzsaures Propylamin, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HCl$, entsteht er neben dem normalen Alkohol (7). In letzterem Falle wird Propylen frei und verbindet sich im Entstehungszustande theilweise mit Wasser zu Isopropylalkohol (110). Der Isopropylalkohol ist eine farblose, bei 82·8° (i. D.) siedende Flüssigkeit von 0·7861 spec. Gew. bei 17°. Ausdehnungscoefficient:

$$V = 1 + 0{\cdot}0010326\, t + 0{\cdot}00000055810\, t^2 + 0{\cdot}000000029236\, t^3 \quad (9).$$

Kritische Temperatur 234° (81). Er ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar und wird daraus durch kohlensaures Kalium, ebenso durch Chlorcalcium beim Erwärmen auf 45°, wieder abgeschieden. Mit Chlorcalcium verbindet er sich zu einer krystallisirten Verbindung. Bei der Oxydation geht er in Aceton über.

Hydrate, $3C_3H_8O + 2H_2O$, wird als eine bei 78—80° unter 738 Millim. Druck siedende Flüssigkeit von 0·832 spec. Gew. bei 15° erhalten, wenn man die wässrige Lösung aus dem Wasserbade destillirt (8.)

$2C_3H_8O + H_2O$, wird aus der wässrigen Lösung durch kohlensaures Kali abgeschieden und siedet bei 80° (62).

$3C_3H_8O + H_2O$, entsteht beim Behandeln von wasserhaltigem Isopropylalkohol mit wasserfreiem Kupfervitriol. Siedep. 81°, spec. Gew. = 0·800 bei 15° (8).

Aether.

Isopropyläther, $[(CH_3)_2CH]_2O$, entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isopropyljodid (62) und bildet eine bei 68·5—69° (i. D.) siedende Flüssigkeit von 0·7247 spec. Gew. bei 20·8° (9).

Aethylisopropyläther, $(CH_3)_2CHOC_2H_5$ wird erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Vol. Isopropyljodid, 2 Vol. Triäthylamin und 4 Vol. absolutem Alkohol auf 150° erhitzt (111). Bei 54° siedende Flüssigkeit von 0·7447 spec. Gew. bei 0° (64) Schon 1 proc. Schwefelsäure zersetzt ihn bei 150° in seine Componenten.

Ester.

Isopropylnitrit, $C_3H_7NO_2$. Siedep. 45° (112). Besitzt saure Eigenschaften (113).

Isopropylnitrat. $C_3H_7NO_3$. Siedep. 101—102° (114).

Triisopropylborat, $(C_3H_7)_3BO_3$. Siedep. 140° (115).

Dithiocarbaminsäureisopropylester, $NH_2 \cdot CS_2C_3H_7$, erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Propylrhodanid, bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 97° (116).

Substitutionsprodukte. Dieselben sind beim Glycerin oder Propylenglycol als Chlor(bromjod)hydrine beschrieben. Hier sei erwähnt der

Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ (117). Man lässt zu einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl mit Aether verdünntes Chloral zufliessen, entfernt nach 6tägigem Stehen den Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade und zerlegt die gummiähnliche Masse mit verdünnter Salzsäure.

$$CCl_3 \cdot COH + Zn(CH_3)_2 = CCl_3 \cdot CH(CH_3)OZnCH_3$$

$$CCl_3 \cdot CH(CH_3)OZnCH_3 + 2H_2O = CCl_3 \cdot CH(CH_3)(OH) + CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Kleine farblose Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, mit Wasser zusammengebracht zu einem Oel zerfliessen. Schmilzt bei 49·2° sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet zwischen 150 und 160°. Besitzt einen angenehm aromatischen, an Campher erinnernden Geruch. Löslich in concentrirter Kalilauge, die Lösung zersetzt sich in kurzer Zeit unter Abscheidung eines ölförmigen Körpers.

II. Zweisäurige Alkohole.

1. Gewöhnlicher (αβ) Propylenglycol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Er wurde zuerst aus dem Propylenbromid durch Ueberführung desselben in den Essigsäureester mittelst Silberacetat und Verseifung desselben erhalten (118). Bequemer erhält man ihn aus dem Propylenbromid durch ca. 40stündiges Kochen mit der 36 fachen Menge Wasser in einer Ausbeute von 43% der Theorie (36), während beim Kochen mit kohlensaurem Kalium nur geringe Mengen erhalten werden (119). Neben Aceton und Propionaldehyd erhält man ihn durch Erhitzen von Propylenbromid mit Wasser und Bleioxyd auf 140—150° (120). Er entsteht auch bei der Reduction des Glycerinchlorhydrins mittelst Natriumamalgam (121), oder des aus Glycerin und Acetylbromid zu erhaltenden Glycerinacetobromhydrins mittelst Kupfer-Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (122). Neben vielen andern Körpern entsteht er bei der Destillation von gleichen Molekülen Glycerin und Natronhydrat, er ist so am leichtesten darstellbar (123). Farbloses, dickflüssiges, süss schmeckendes Liquidum vom Siedepunkte 188—189° und dem spec. Gew. = 1·051 bei 0° = 1·038 bei 23° (118). Ausdehnungscoëfficient:

$$V = 1 + 0{\cdot}00068190\, t + 0{\cdot}0000010879\, t^2 + 0{\cdot}0000000023439\, t^3 \quad (9).$$

Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Löslich in dem 12 bis 13fachen Volumen Aether. Wird durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid verwandelt. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° in Propionaldehyd und Aceton über (120). Bei der Einwirkung von Chlorzink oder 50proc. Schwefelsäure entsteht Propionaldehyd (124). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er nur Essigsäure und Kohlensäure (125). Bei der Oxydation mit Platinschwamm hingegen wird Milchsäure erhalten, während Salpetersäure Oxalsäure und Glycolsäure liefert. Beim Erhitzen mit Kali oder Natron auf 250° entweicht Wasserstoff, es resultirt Oxalsäure (118).

Propylenglycoldinitrit, $CH_2(ONO)CH(ONO)CH_3$. Siedep. 108—110°. Spec. Gew. = 1·144 bei 0°. Im geschlossenen Gefässe dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt es sich heftig nach einiger Zeit unter merklicher Wärmeentwicklung (182).

Propylenglycoldinitrat, $CH_3CH(NO_3)CH_2(NO_3)$, erhalten aus Propylenoxyd und rauchender Salpetersäure in der Kälte, ist ein in Wasser unlösliches Oel von 1·335 spec. Gew. bei 5° (126).

Propylenchlorhydrin, (Chlorisopropylalkohol) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Propylenglycol (127). Man erhält ihn auch durch 24stündiges Erwärmen von 1 Thl. Allylchlorid mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade und nachherige Destillation mit der 8 bis 10fachen Menge Wassers (128). Nach MARKOWNIKOW (129) entsteht er auch durch Vereinigung von Propylen mit unterchloriger Säure und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Chloraceton, $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_3$, während HENRY (130) auf diese Weise ein isomeres Chlorhydrin, $CH_3CHCl\cdot CH_2OH$, erhalten haben will, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure in α-Chlorpropionsäure übergeht. Farbloses, in Wasser leicht lösliches, bei 127° siedendes Oel von 1·1302 spec. Gew. bei 0°. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Chloressigsäure (131) und beim Erhitzen mit Zinkoxyd oder Bleioxyd Salzsäure, Propionaldehyd und Aceton (120). Der Salpetersäureester siedet unter geringer Zersetzung bei 157 bis 158° (132).

Propylenbromhydrin (Bromisopropylalkohol), $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ (?), wird durch Vereinigung von Propylenoxyd mit Bromwasserstoff als eine bei 145 bis 148° siedende Flüssigkeit erhalten (129).

Propylenglycoljodhydrin, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2J$ (?), erhalten aus Propylenoxyd durch Vereinigung mit Jodwasserstoff, siedet unter einem Drucke von 60 Millim. bei 105° (129).

Propylenoxyd (gewöhnliches), $CH_3\cdot\overbrace{CH\cdot CH_2}^{O}$, erhalten durch Einwirkung von Kalilauge auf Propylenchlorhydrin (127), ist eine bei 35° siedende Flüssigkeit von 0·859 spec. Gew. bei 0°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Erst beim Erwärmen in wässriger Lösung tritt Vereinigung mit Wasser zu Propylenglycol ein (133). Natriumamalgam reducirt zu Isopropylalkohol (106).

Ein linksdrehender Propylenglycol (— 4° 35′ bis — 1°15′ für 22 Millim.) ist von LE BEL (134) durch Vergährung des optisch inaktiven, aus Glycerin dargestellten Propylenglycols mit Bacterium termo neben Propionsäure und Milchsäure erhalten worden. Das daraus erhaltene Propylenoxyd, welches bei 35° siedet, ist ebenfalls optisch aktiv, und zwar + 1°10′ für 22 Millim.

Die Halogen-Substitutionsprodukte des Propylenglycols (α-Monochlor (bromjod)hydrin) und des Propylenoxyds (Epichlor(bromjod)hydrin) s. beim Art. Glycerin.

2. Normaler Propylenglycol (Trimethylenglycol), $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$, s. Bd. IX. pag. 324.

III. Dreisäuriger Alkohol.

Glycerin, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$, s. den betr. Artikel.

Merkaptane und Sulfide

siehe unter Merkaptane.

Nitroverbindungen.

Nitropropane, $C_3H_7NO_2$.

1. α-Nitropropan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2NO_2$, erhalten durch Einwirkung von Silbernitrit auf Normalpropyljodid, ist ein farbloses, durchsichtiges, mit Wasser nicht mischbares Oel vom Siedepunkte 125—127° (135). Spec. Gew. = 1·0345 bei 0° (94). Concentrirte Salzsäure zerlegt dasselbe bei 150° glatt in Propionsäure und Hydroxylamin (136). Zeigt saure Eigenschaften, erstarrt bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge zu einer weissen Krystallmasse, $C_3H_6NO_2Na$, im trocknen Zustande ein weisses Pulver. Die wässrige Lösung giebt

mit Metallsalzen charakteristische Fällungen. Bei der Einwirkung von Brom und Kali (137) entstehen

α-Bromnitropropan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBrNO_2$, stechend riechendes, bei 155—160° siedendes Oel, stark sauer, in Alkalien leicht löslich, und

Dibromnitropropan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2NO_2$, farbloses, bei 184—186° siedendes, in Kalilauge unlösliches Oel.

Versetzt man eine alkalische Lösung von α-Nitropropan successive mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure, oder besser sättigt man in dem 10fachen Volumen Wasser vertheiltes Nitropropan mit salpetriger Säure, fügt dann Kalilauge bis zur alkalischen und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so erhält man die

Propylnitrolsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{smallmatrix} \nearrow NOH \\ \searrow NO_2 \end{smallmatrix}$ (138), die auch bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dibromnitropropan entsteht (139). Lange, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen. Schmilzt bei 60° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Die Salze zersetzen sich rasch unter Bildung von Nitriten. Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam die Propylazaurolsäure (140), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO)N_2 \cdot CH(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, in Form morgenrother, mikroskopischer, durchsichtiger Krystalle, die bei 127·5° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

2. β-Nitropropan, $CH_3CHNO_2CH_3$, wird durch Einwirkung von Silbernitrit auf Isopropyljodid erhalten (135). Vergl. auch Kisel, Journ. russ. chem. Ges. 16, pag. 135 und Ber. 17 R, pag. 166. Entsteht auch aus Monobromnitroaethan und Zinkmethyl (185). Farblose, bei 115—118° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·0325 bei 0° (94). Mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es zu der festen Natriumverbindung $C_3H_6NO_2Na$, deren wässrige Lösung mit Metallsalzen ähnliche Reaktionen giebt, wie die des α-Nitropropans. Salzsäure zersetzt es bei 150° in Salmiak und schwarze, humusartige Körper. In Kalilauge gelöst, giebt es mit Brom β-Bromnitropropan, $CH_3 \cdot CNO_2Br \cdot CH_3$, eine schwere, bei 148 bis 150° siedende, in Kalilauge ganz unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruche (137).

Pseudopropylnitrol, $CH_3 \cdot C(NO_2)(NO) \cdot CH_3$, wird durch Zusatz von salpetrigsaurem Kali zu einer Lösung von β-Nitropropan in Kalilauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefblau, während das Pseudopropylnitrol sich als weisses Pulver abscheidet (138).

Entsteht auch durch Erhitzen von β-Nitropropan mit Ammoniak oder Sodalösung (183). Wird am bequemsten erhalten, wenn man 1 Thl. Acetoxim in 20 Thln. Aether löst und 0·94 Thl. flüssiges Stickstofftetroxid hinzubringt. Die Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Färbung angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt. Dann wäscht man mit Natronlauge und Wasser und verdunstet den Aether im Vacuum (188).

$$4CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH_3 + 3N_2O_4 = 4CH_3 \cdot C(NO)(NO\ )CH_3 + 2H_2O + 2NO.$$

Farblose, monokline Krystalle, die bei 76° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung von β-Dinitropropan zersetzen. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Von Alkohol und Chloroform, von Aether weniger, wird es, besonders in der Wärme, mit tiefblauer Farbe gelöst.

Dinitropropane.

1. α-Dinitropropan, $CH_3 \cdot CH_2CH(NO_2)_2$, ist zuerst von Chancel bei der Oxydation von Butyron, $(C_3H_7)_2CO$, durch Salpetersäure erhalten und Nitropropionsäure genannt worden (142, 143). Entsteht auch durch Einwirkung von Kaliumnitrit und alkoholischem Kali auf α-Bromnitropropan (144). Farblose, bei 189° siedende Flüssigkeit von 1·258 spec. Gew. bei 22·5°. Sehr verdünnte Schwefelsäure liefert beim Erwärmen Propionsäure und Stickoxyd, Reduktionsmittel liefern Propionsäure und Hydroxylamin. Starke Säure. Kaliumsalz, $C_3H_5N_2O_4K$, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich (143).

2. β-Dinitropropan, $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$, entsteht aus Propylpseudonitrol beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder besser bei der Oxydation mit Chromsäure (145), sowie durch Einwirkung und concentrirter Salpetersäure auf Isobuttersäure und Isovaleriansäure (146). Blendend weisse, durchscheinende, campherähnliche Krystalle vom Schmp. 53°. Siedet bei 185·5°, verflüchtigt sich jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich nicht in Kalilauge. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin.

Amine.

Monamine.

1. Normalpropylamin, $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2NH_2$, wird am leichtesten erhalten, wenn man die Mischung von 1 Mol. Normalbuttersäureamid und 1 Mol. Brom in überschüssige, auf 60° erwärmte, 10 proc. Kalilösung einfliessen lässt und dann destillirt (147). Wurde zuerst durch Reduktion von Cyanäthyl mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure erhalten (148). Bequemer ist es, das Cyanäthyl mit Natrium und Alkohol zu reduciren (149). Es entsteht ferner aus normalem Propyljodid oder Propylchlorid und Ammoniak neben dem secundären und tertiären Amine (150, 151). Kann auch durch Erhitzen von 10 Thln. Propylnitrat und 19 Thln. 10 proc. alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt werden (152). Wasserhelle, stark lichtbrechende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 49° und dem spec. Gew. = 0·7283 bei 0° = 0·7186 bei 20° (7). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehen Normalpropylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (153). Chromsäure liefert Propionsäure (154).

Salze (155). Chlorhydrat, $C_3H_9N \cdot HCl$. Sehr zerfliesslich. Schmp. 155—158°. Giebt mit Platinchlorid ein in grossen, dunkel goldgelben, monosymmetrischen Tafeln krystallisirendes, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliches, in Aether unlösliches Doppelsalz, $(C_3H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Golddoppelsalz, $C_3H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Monosymmetrisch. Propylaminquecksilberchlorid, $C_3H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, hexagonal, und $C_3H_9N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch.

Propylnitramin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NHNO_2$ (200). Farb- und geruchlose Flüssigkeit, die unter 40 Millim. Druck bei 128—129° siedet.

Trichlorpropylamin (44). Unzersetzt siedende Flüssigkeit.

β-Brompropylamin, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2NH_2$. Das Bromhydrat entsteht durch Erhitzen von Allylamin mit Bromwasserstoff auf 100°. Bildet ein bei 154° schmelzendes Pikrat, $C_3H_6BrNH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (195).

γ-Brompropylamin (Bromtrimethylenamin), $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$, s. Bd. IX, pag. 325.

Dibrompropylamin, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2NH_2$. Das salzsaure Salz entsteht durch direkte Vereinigung von salzsaurem Allylamin und Brom in wässeriger Lösung. Feine Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Platindoppelsalz,

$(C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rothe Tafeln. Die freie Base ist ein Oel, welches beim Trocknen über Schwefelsäure verharzt (156).

Tribrompropylamin, $C_3H_4Br_3NH_2$. Das salzsaure Salz des vorigen liefert mit alkoholischem Kali Bromallylamin, $C_3H_4BrNH_2$, dessen Chlorhydrat sich in wässeriger Lösung mit 1 Mol. Brom zu Tribrompropylaminchlorhydrat vereinigt. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen, weissen Nadeln. Golddoppelsalz, $C_3H_4Br_3NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 170°. Platindoppelsalz, $(C_3H_4Br_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schmp. 245° unter Zersetzung. Bromhydrat, $C_3H_4Br_3NH_2 \cdot HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 210°. Liefert mit alkoholischem Kali eine Base, $C_3H_5Br_2N$, die vielleicht das doppelte Molekulargewicht hat. Sie ist, da sie sich nicht mit Brom vereinigt, keine ungesättigte Verbindung (196).

Chlorjodpropylamin, $C_3H_5ClJ \cdot NH_2 \cdot HCl$ (156).

Dipropylamin, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$, entsteht neben Monopropylamin und Tripropylamin bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Normalpropyljodid und ist mittelst der Nitrosoverbindung isolirt worden, welche beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Dipropylamin liefert. Die freie Base ist eine bei 97·5° unter 757 Millim. Druck siedende Flüssigkeit von 0·756 spec. Gew. bei 0° (150). Das Nitrosodipropylamin, $(C_3H_7)_2N \cdot NO$, entsteht auch bei der Einwirkung von Silbernitrit auf salzsaures Propylamin. In Wasser schwer lösliche, bei 200—205° siedende Flüssigkeit von 0·924 spec. Gew. bei 14° (157).

Dipropylnitramin, $(C_3H_7)_2N \cdot NO_2$ (200). Siedet bei 76—79° unter 10 Millim. Druck.

Tripropylamin, $(C_3H_7)_3N$ (150, 158, 9). Bei 156·5° siedende Flüssigkeit von 0·7563 spec. Gew. bei 18·2°.

Tetrapropylammoniumjodid, $(C_3H_7)_4NJ$ (158). Schöne, weisse Prismen. Mit feuchtem Silberoxyd wird die freie Base als zerfliessliche Masse erhalten, welche an der Luft Kohlensäure anzieht und bei höherer Temperatur in Tripropylamin, Propylen und Wasser zerfällt.

Trimethylpropyliumjodid, $C_3H_7(CH_3)_3NJ$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Propylamin in methylalkoholischer Lösung. Das durch feuchtes Silberoxyd erhaltene entsprechende Hydroxyd zerfällt bei der Destillation in Propylen, Trimethylamin und Wasser (187).

Triäthylpropyliumjodid, $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$, erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf Propylamin, bildet lange Nadeln (aus Alkohol). Das Platindoppelsalz, $[C_3H_7(C_2H_5]_3NCl)_2PtCl_4$, bildet dunkelrothe Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (148).

Allylpropylamin, $(C_3H_5)(C_3H_7)NH$ (159). Siedep. 110—114°.

Allyldipropylamin, $(C_3H_5)(C_3H_7)_2N$ (159). Siedep. 145—150°.

Propylpropargylamin, $(C_3H_7)(C_3H_3)NH$. Das Bromhydrat bildet Blättchen vom Schmp. 180° (196).

2. Isopropylamin, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Wird aus Isobuttersäureamid und Brom erhalten, wenn man sie zu gleichen Molekülen in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmter, 10 proc. Kalilauge einfliessen lässt und dann destillirt (147). Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isopropyljodid entsteht neben anderen Körpern Isopropylamin nur in geringer Menge (160). Entsteht ferner

aus Isopropylcarbylamin, C_3H_7NC, und Salzsäure (161, 162), bei der Reduktion von Dimethylacetoxim, $CH_3 \cdot C(NOH)CH_3$, mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung (163, 164) und in 70 proc. Ausbeute neben Anilin durch Reduktion von Acetonphenylhydrazin mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung in der Kälte (165). Es scheint sich auch in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse zu finden (166). Farblose, leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 31·5° bei 743 Millim. und 0·690 spec. Gew. bei 18°. Mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Isopropylalkohol.

Chlorhydrat, $C_3H_7NH_2 \cdot HCl$. Sehr zerfliessliche Nadeln von Schmp. 139·5° (162). Platindoppelsalz, $(C_3H_7NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelblichrothe, trikline Krystalle (167).

Isopropylnitramin, $C_3H_7NH \cdot NO_2$ (200). Siedep. 90—91° bei 10 Millim. Druck.

Diisopropylamin, $(C_3H_7)_2NH$ (161), siedet unter einem Drucke von 743 Millim. bei 83·5—84°, spec. Gew. = 0·724 bei 15°. Die Nitrosoverbindung, $(C_3H_7)_2 \cdot N \cdot NO$, schmilzt bei 46°.

Diisopropylnitramin, $(C_3H_7)_2N \cdot NO_2$ (200). Siedep. 55—57° bei 10 Millim. Druck.

Diamine.

1. Propylendiamin, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Propylenbromid (168). Bei 119—120° siedende Flüssigkeit von 0·878 spec. Gew. bei 15°. Starke Base, die begierig Wasser anzieht und dabei das Hydrat, $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot H_2O$, bildet, dem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. Salzsaures Salz, $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, lange Nadeln vom Schmp. 220°, ausserordentlich leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol löst es sich. Das Platindoppelsalz, $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet kleine, vierseitige Tafeln.

Diacetylpropylendiamin, $C_3H_6(NHC_2H_3O)_2$, wird erhalten durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid zu wässerigem Propylendiamin und Abdestilliren bis 150°. Die nach dem Erkalten des Rückstandes erhaltenen braunen, nadeligen Krystalle liefern nach dem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Alkohol und nach dem Behandeln mit Thierkohle die reine Verbindung in schneeweissen, glänzenden, zerfliesslichen Nadeln vom Schmp. 138—139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, nicht löslich in Aether und Ligroïn (193). Geht beim Erhitzen im Salzsäurestrome über in

Propylenäthenyldiaminchlorhydrat, $C_3H_6{<}^{N}_{NH}{>}C \cdot CH_3 \cdot HCl$. Das Platinsalz bildet schöne Rhomben, das Goldsalz kleine Nädelchen (194).

Dipropylendiamin (Dimethylpiperazin), $NH{<}^{C_2H_3(CH_3)}_{C_2H_3(CH_3)}{>}NH$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Propylendiamins (193). Ist nur in Form des Hydrates, $C_6H_{14}N_2 + H_2O$, isolirt worden, eines gelblichen, bei 203 bis 207° siedenden, äusserst hygroskopischen Oeles, welches sich mit Wasser, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischt. Wird bei der Destillation über Natrium zersetzt.

2. Trimethylendiamin, $CH_2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$, s. Bd. IX, pag. 327.

Amidoalkohole oder Alkine. Bezüglich der Nomenclatur dieser Verbindungen vergl. LADENBURG, Ber. 22, pag. 2583.*)

Derivate des Normalpropylalkohols.

Aethylinalkin (γ-Oxypropylamin), $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. S. Bd. IX, pag. 327.

ν-Diäthyläthylinalkin (γ-Diäthylamidopropylalkohol), $N(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, entsteht aus Trimethylenchlorhydrin und Diäthylamin als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 189·5° und 0·9199 spec. Gew. bei 4°. Mischt sich leicht mit Wasser (169).

Di-ν-Diäthyläthylinalkin (Tetraäthyldiamidopropylalkohol), $N(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CHN(C_2H_5)_2\cdot CH_2OH$, erhalten aus α-Dichlorhydrin (Allylalkoholchlorid) und Diäthylamin (169), lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Das Goldsalz, $C_{11}H_{26}N_2O\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3$, krystallisirt in Blättchen, welche bald trübe werden, und ist in Wasser schwer löslich.

Derivate des Isopropylalkohols.

Methylmethylinalkin (β-Amidoisopropylalkohol, Propoxylamin), $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2NH_2$. Die Alkylderivate dieser Base entstehen durch Einwirkung von Aminen auf Propylenchlorhydrin (171) und durch Erwärmen von Alkylallylaminen mit concentrirter Schwefelsäure auf 130—140° unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser (159).

ν-Dimethylmethylmethylinalkin, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2N(CH_3)_2$, erhalten aus Propylenchlorhydrin und Dimethylamin (171), siedet bei 124·5—126·5°. Entwickelt beim Erwärmen mit Natrium energisch Wasserstoff. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hübsche Prismen.

Isopropylenneurin, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2N(CH_3)_3OH$ (170). Stark alkalischer Syrup.

ν-Aethylmethylmethylinalkin, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2NHC_2H_5$, dargestellt aus Aethylallylamin mit concentrirter Schwefelsäure, siedet bei 160°. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist äusserst leicht löslich (159).

ν-Diäthylmethylmethylinalkin, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2N(C_2H_5)_2$, erhalten durch Einwirkung von Diäthylamin auf Propylenchlorhydrin, siedet bei 158 bis 159°. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt gut (171). Vereinigt sich mit Jodmethyl nach kurzer Zeit mit explosionsartiger Heftigkeit zu $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2\cdot CH_3J$ (172).

ν-Propylmethylmethylinalkin, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NHC_3H_7$, erhalten aus Propylallylamin und concentrirter Schwefelsäure (159), bildet bei 30° schmelzende Nadeln. Siedep. 174—177°, spec. Gew. = 0·9018 bei 18° in flüssigem Zustande. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{15}NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in verwitternden Wärzchen.

ν-Dipropylmethylmethylinalkin, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2N(C_3H_7)_2$, wird erhalten aus Allyldipropylamin und concentrirter Schwefelsäure. Das Platindoppelsalz ist wasserfrei.

---

*) Zur besseren Orientirung sei noch Folgendes bemerkt:

Die Gruppe $\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ NH_2\end{matrix}$ wird Alkin genannt; davon leiten sich folgende 3 Methylderivate ab.

1. $\begin{matrix}CH(CH_3)OH\\ |\\ NH_2\end{matrix}$ Methylalkin, 2. $\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2\\ |\\ NH_2\end{matrix}$ Methylinalkin, 3. $\begin{matrix}NH\cdot CH_3\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}$ ν-Methylalkin.

D. Red.

Diamidoisopropylalkohol, (Diamidohydrin), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2NH_2$, s. Bd. IV, pag. 409). Vergl. auch BEREND, Ber. 17, pag. 510.

Derivate des Propylenglycols.*)

v-Dimethylmethylinglycolin, $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, erhalten durch Einwirkung von Dimethylamin auf α-Chlorhydrin bei 100°, bildet einen dicken Syrup vom Siedep. 216—217°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet, aus seiner concentrirten, wässerigen Lösung durch Aether-Alkohol ausgefällt, glanzlose, amorphe, gelb gefärbte Flocken (173).

Trimethylglycerammoniumchlorid, $ClN(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, s. Bd. IV, pag. 409.

v-Diäthylmethylinglycolin, $N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH_2OH$, erhalten aus α-Chlorhydrin und Diäthylamin bei 100°, bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Siedet im Vacuum unzersetzt bei 233—235°. Das Platindoppelsalz, $(C_7H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothgelbe, feste Krystalltäfelchen (173).

Phosphine, Arsine.

Isopropylphosphin, $CH_3CHPH_2 \cdot CH_3$, wird neben dem Diisopropylphosphin durch Digeriren von Isopropyljodid, Jodphosphonium und Zinkoxyd im Wasserbade erhalten. Die Trennung der beiden Körper beruht darauf, dass das Jodhydrat des Monophosphins schon durch Wasser zersetzt wird und die Base als ein auf dem Wasser schwimmendes Oel getrennt werden kann, während die secundäre Base erst durch Alkalien frei gemacht wird (174). Siedep. 41°. Riecht äusserst penetrant.

Diisopropylphosphin, $(C_3H_7)_2PH$. Penetrant riechende Flüssigkeit vom Siedep. 118° (174).

Triisopropylphosphin, $(C_3H_7)_3P$ (174), erhalten durch Digestion der vorigen Base mit Isopropyljodid bei 120°. Farblose, stark riechende Flüssigkeit die mit Schwefelkohlenstoff eine rothe, wohlkrystallisirte Verbindung liefert.

Tetraisopropylphosphoniumjodid, $(C_3H_7)_4PJ$, aus der vorigen Base und Isopropyljodid bei 100°, krystallisirt aus Wasser in Würfeln oder Oktaëdern (174).

Methylisopropylphosphin, $(CH_3)(C_3H_7)PH$ (174). Siedep. 78—80°.

Isopropylphosphorchlorid, $C_3H_7PCl_2$ (175). Siedep. 135°.

Isopropylphosphinsäure, $C_3H_7PO(OH)_2$, erhalten aus salzsaurem Iso-

---

*) Unter Glycolin ist die Gruppe $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ verstanden. Davon leiten sich folgende Methylderivate ab.

1. $\begin{matrix} CH(CH_3)OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ β-Methylglycolin, 2. $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ C(CH_3)OH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ α-Methylglycolin,

3. $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ Methylinglycolin, 4. $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ NHCH_3 \end{matrix}$ v-Methylglycolin.

D. Red.

propylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure, bildet eine paraffinartige, bei 60—70° schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche Masse (174).

Oxypropylphosphinsäure, $(OH)CH \cdot C_2H_5PO(OH)_2$ (176). Schmelzpunkt 162°.

Diisopropylphosphinsäure, $(C_3H_7)_2PO(OH)$ (174). In Wasser unlösliches Oel.

Arsentripropyl, $As(C_3H_7)_3$, wird erhalten, wenn man die aus Arsen und Propyljodid bei 180° entstehende Verbindung $As(C_3H_7)_4J \cdot AsJ_3$ mit festem Kali destillirt (177).

Siliciumverbindungen.

Siliciumtripropylwasserstoff (Silicodecan), $SiH(C_3H_7)_3$. Beim Erhitzen von Siliciumchloroform, $SiHCl_3$ (1 Thl.) und Zinkpropyl (2 Thle.) auf 150° entstehen Siliciumtripropylwasserstoff und Siliciumtetrapropyl in etwa gleicher Menge. Die Trennung wird durch fraktionnirte Destillation bewerkstelligt (178).

$$2SiHCl_3 + 4Zn(C_3H_7)_2 = SiH(C_3H_7)_3 + Si(C_3H_7)_4 + 3ZnCl_2 + Zn + C_3H_8.$$

Das Silicodecan ist eine farblose, fast geruchlose, bei 170—171° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 0·7723 bei 0° = 0·7621 bei 15°. In Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und concentrirter Schwefelsäure. Letztere wirkt schon in der Kälte schwach oxydirend, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wird es vollständig in Siliciumtripropyloxyd, $Si_2O(C_3H_7)_6$, übergeführt. Auch beim Kochen an der Luft findet geringe Oxydation statt, daher alle Destillationen im Wasserstoffstrome auszuführen sind.

Siliciumtripropylbromür, $SiBr(C_3H_7)_3$, wird aus dem vorigen durch Einwirkung von Brom erhalten (178). Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit, die bei 213° siedet und sich an der Luft unter Entwicklung von Bromwasserstoff langsam zersetzt. Wasser zersetzt es langsam, schnell wässriges Ammoniak unter Bildung von Tripropylsilicol neben Siliciumtripropyloxyd. Bei der Einwirkung von Silberacetat erhält man den

Siliciumtripropylessigäther, $Si(C_2H_3O_2)(C_3H_7)_3$, ein farbloses, ätherisch riechendes Oel vom Siedep. 212—216°, welches sich beim Stehen an der Luft langsam in Tripropylsilicol und Essigsäure zersetzt. Durch Verseifen mittelst Natriumcarbonats entsteht Tripropylsilicol neben Siliciumtripropyloxyd (178).

Tripropylsilicol, $Si(OH)(C_3H_7)_3$. Bildung s. o. Farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von der Consistenz des Glycerins, leichter als Wasser und damit nicht mischbar. Löslich in Alkohol und Aether, auch eine Lösung von kohlensaurem Natron nimmt kleine Mengen davon auf. Siedep. 206—208°. Natrium liefert beim Erwärmen ein Alkoholat in Form einer weissen, amorphen Masse, die beim Erwärmen mit Wasser in Silicol und Natriumhydroxyd zerlegt wird (178).

Siliciumtripropyloxyd, $Si(C_3H_7)_3 - O - Si(C_3H_7)_3$. Bildung s. o. Zwischen 280 und 290° siedendes Oel, löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Wasser (178).

Siliciumtetrapropyl, $Si(C_3H_7)_4$, entsteht bei der Darstellung des Silicodekans in gleicher Menge mit diesem und bei der Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumtetrachlorid bei 200°. Farblose, bei 213° siedende Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und concentrirter Schwefelsäure. Spec. Gew. = 0·7979 bei 0° = 0·7883 bei 15°. Weder concentrirte Schwefelsäure, noch Salpetersäure oder Kalilauge greifen es an, auch Brom wirkt in der Kälte

nicht ein, in der Wärme liefert es ein Substitutionsprodukt, $SiC_{12}H_{27}Br$, welches bei 60 Millim. Druck bei 135—140° siedet, dabei schon Bromwasserstoff abspaltet und durch alkoholische Kalilauge in Bromwasserstoff und die Verbindung $SiC_{12}H_{26}$, ein bei 206—210° siedendes Oel, zerlegt wird (178).

Metallorganische Verbindungen.

Berylliumpropyl, $Be(C_3H_7)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Beryllium in dünnen Blättern auf Quecksilberpropyl bei 130—135°. Farblose, an der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit vom Siedep. 244—246° (177).

Magnesiumpropyl ist nicht bekannt. Beim Erhitzen von Propyljodid mit Magnesium auf 75—80° erhält man ein Gemenge von Magnesiumjodid und Magnesiumpropyljodid neben Propan, Propylen und Wasserstoff (197).

Zinkpropyl, $Zn(C_3H_7)_2$, erhalten aus Propyljodid, Zinkspähnen und Zinknatrium (179), ist eine farblose, rauchende, sich an der Luft leicht entzündende Flüssigkeit vom Siedep. 150° (178). Wasser und verdünnte Säuren zersetzen es unter heftiger Entwicklung von Propan. Entsteht auch aus Quecksilberpropyl und Zink bei 120—130° (177).

Cadmiumpropyl ist nicht bekannt. Aus Jodpropyl und metallischem Cadmium bei 70° erhält man ein Gemenge von Cadmiumjodid und Cadmiumpropyljodid neben Propan, Propylen und Wasserstoff (197).

Quecksilberpropyl, $Hg(C_3H_7)_2$, erhalten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von Propyljodid und Essigäther, ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwachem, beim Erwärmen sehr penetrantem Geruche, fast unlöslich in Wasser, mehr in Alkohol, sehr leicht in Aether. Siedep. 189—191°, spec. Gew. = 2·124 bei 16°. Jod liefert neben Propyljodid: Quecksilberpropyljodür, HgC_3H_7J, und weiterhin Quecksilberjodid, Brom verhält sich analog. Chlor(brom- und jod-)wasserstoffsäure liefern Propan und Quecksilberpropylchlorür(-bromür oder -jodür) (177, 179).

Aluminiumpropyl, $Al(C_3H_7)_3$. Bei 248—252° siedende, an der Luft rauchende und sich entzündende Flüssigkeit (177).

Zinnpropylverbindungen. a. Normalpropylverbindungen.

Zinndipropyljodid, $Sn(C_3H_7)_2J_2$, erhalten durch Erhitzen von Blattzinn mit Propyljodid, ist eine bei 270—273° siedende Flüssigkeit, welche bei der Destillation theilweise in Zinnjodür, Propylen und Propan zerfällt. Beim Behandeln mit Kali wird es in das amorphe Oxyd $Sn(C_3H_7)_2O$ verwandelt. Chlorwasserstoff verwandelt es in das schön krystallisirende, bei 80—81° schmelzende Dichlorid, $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$ (181).

Zinntripropyljodid, $Sn(C_3H_7)_3J$, wird am leichtesten durch Einwirkung von Propyljodid auf eine Legirung von Zinn und Natrium erhalten und bildet eine bei 260—262° siedende Flüssigkeit von durchdringend scharfem Geruch. Spec. Gew. = 1·692 bei 16°. Bei der Destillation mit sehr concentrirter Kalilauge erhält man das beim Erkalten zu prächtigen, durchkreuzten Prismen erstarrende Oxydhydrat $Sn(C_3H_7)_3OH$, welches bei der Destillation über wasserfreiem Baryt in das ölige Oxyd, $[Sn(C_3H_7)_3]_2O$, übergeht (177, 181).

Zinntetrapropyl, $Sn(C_3H_7)_4$, erhalten aus dem vorigen durch Einwirkung von Zinkpropyl, siedet bei 222—225°. Spec. Gew. = 1·179 bei 14° (177).

b. Isopropylverbindungen.

Zinndiisopropylchlorid, $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$ (181). Bei 56·5—57·5° schmel-

zende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Das entsprechende Jodid siedet bei 265—268°.

Zinntriisopropyljodid, $Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep. 256—258° (181).

Propylen,*) $C_3H_6 = CH_3 \cdot CH : CH_2$, der zweite Kohlenwasserstoff in der Reihe der Olefine oder Alkylene, wurde zuerst von REYNOLDS (1) neben andern Produkten beim Durchleiten des Dampfes von Amylalkohol durch eine rothglühende Glasröhre erhalten. Ueberhaupt entsteht es, zugleich mit den homologen Kohlenwasserstoffen, aus sehr vielen organischen Körpern, wenn diese für sich oder mit Kalk gemengt destillirt werden und ist daher auch in wechselnden Mengen im Leuchtgase enthalten. So liefert auch der zwischen 60 und 90° siedende Petroleumäther beim Durchleiten durch eine glühende Röhre reichliche Mengen von Propylen (2). Auch beim Glühen eines Gemenges von Kaliumacetat und Calciumoxalat ist es erhalten worden, jedenfalls durch Reduction des aus ersterem entstehenden Acetons mittelst des aus letzterem entstehenden Kohlenoxyds (3). Propyljodid und Isopropyljodid liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Propylen (4, 5). Ferner erhält man es aus Chloracetol, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, und Bromacetol bei der Einwirkung von Natrium (6, 7). Es entsteht ferner bei der Reduction von Allyljodid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Quecksilber und rauchender Salzsäure (8), oder mittelst Zink und Eisessig (9), bequemer noch, wenn man eine alkoholische Lösung von Allyljodid auf Zink fliessen lässt (10, 11). Beim Glühen von Glycerin mit Zinkstaub entsteht es, mit Wasserstoff gemischt, in reichlicher Menge (12, 13, 14). Thymol zerfällt beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid glatt in Kresol und Propylen (15). Man erhält es noch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Perchlormethan (16).

$$2CCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2,$$

auf Bromoform (17).

$$CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2,$$

und auf Dichloracetal (18)

$$2C_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + 2ZnO + ZnCl_2.$$

Darstellung. 1. Man tröpfelt allmählich 4 Thle. Propylalkohol auf 3 Thle. Phosphorsäureanhydrid (13).

2. 200 Grm. Isopropylalkohol werden 24 Stunden mit 650 Grm. geschmolzenem Chlorzink

*) 1) REYNOLDS, Ann. 77, pag. 118. 2) PRUNIER, Bull. soc. chim. (2) 19, pag. 109. 3) DUSART, Ann. 97, pag. 127. 4) ERLENMEYER, Ann. 139, pag. 228. 5) FREUND, Monatsh. Chem. 3, pag. 633. 6) FRIEDEL u. LADENBURG, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 48. 7) REBOUL, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 488. 8) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 92, pag. 309. 9) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 54. 10) GLADSTONE u. TRIBE, Ber. 6, pag. 1550. 11) NIEDERIST, Ann. 196, pag. 358. 12) KERSTEIN, Ber. 9, pag. 696. 13) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 15, pag. 1498. 14) CLAUS, Ber. 18, pag. 2931. 15) ENGELHARDT und LATSCHINOW, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 616. 16) BEILSTEIN und RIETH, Ann. 124, pag. 242. 17) BEILSTEIN und ALEXEJEW, Jahresber. 1864, pag. 470. 18) PATERNO, Ann. 150, pag. 134. 19) FRIEDEL und SILVA, Compt. rend. 76, pag. 1594. 20) NADESCHDIN, Journ. russ. chem. Ges. 15 (2), pag. 26. 21) THAN, Ann. 123, pag. 187. 22) BERTHELOT, Jahresber. 1855, pag. 611. 23) O. und F. ZEIDLER, Ann. 197, pag. 249. 24) BIRNBAUM, Ann. 145, pag. 72. 25) PRUNIER, Compt. rend 76, pag. 98. 26) REBOUL, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 462. 27) CAHOURS, Jahresber. 1850, pag. 496. 28) FRIEDEL, Ann. 134, pag. 263. 29) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 357. 30) LINNEMANN, Ann. 138, pag. 124. 31) FRIEDEL u. SILVA, Compt. rend. 74, pag. 805; 75, pag. 81; Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 386. 32) PFEFFER u. FITTIG, Ann. 135,

stehen gelassen und das Gemisch darauf erwärmt, man erhält so eine sehr regelmässige Entwicklung von Propylen (19).

Das Propylen ist ein farbloses, durch Druck (7—8 At.) condensirtes Gas, es bleibt jedoch bei —40° noch gasförmig. Der absolute Siedepunkt liegt bei 93° (20). 1 Vol. Wasser absorbirt bei $t° = 0{\cdot}446506 - 0{\cdot}022075t + 0{\cdot}0005388t^2$ Vol. Propylen (21). Absoluter Alkohol löst 12—13 Raumtheile des Gases. Concentrirte Schwefelsäure löst 200 Volumina, diese Lösung giebt beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol (22) Es verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu β-substituirten Propanen, desgleichen mit Halogenen, wobei αβ-substituirte Propane resultirten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure erhält man Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (23). Leitet man Propylen in eine salzsaure Lösung von Platinchlorür, so erhält man bei Zusatz von Chlorkalium das in gelben Tafeln krystallisirende Propylenkaliumplatinchlorür, $KCl \cdot C_3H_6 \cdot PtCl_2 + H_2O$ (24). Polymerisationsprodukte des Propylens bilden sich bei der Reduction von Propylenbromid mittelst Zink und Essigsäure, sie zerlegen sich bei der Destillation in eine bei 70—80°, eine bei 330—340° und in eine noch höher siedende Fraktion (25).

Substitutionsprodukte.

Von den Monosubstitutionsprodukten sind 3 isomere Formen möglich, die als α, β und γ substituirte Propylene unterschieden werden, je nachdem der Substituent an das α β oder γ Kohlenstoffatom getreten ist.

$$\underset{\alpha}{CH_2} = \underset{\beta}{CH} - \underset{\gamma}{CH_3}.$$

Die γ Substitutionsprodukte werden als Allylchlorid (bromid, jodid etc.) bezeichnet und sind unter »Allylverbindungen« abgehandelt. Bei den Disubstitutionsprodukten mit gleichen Substituenten sind 5 isomere Formen möglich, mit verschiedenen 8.

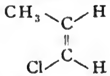
Chlorsubstitutionsprodukte.

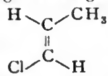
Monochlorpropylene, C_3H_5Cl. Die 3 theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

1. α-Chlorpropylen, $CH_3 \cdot CH = CHCl$. Man erhält es rein aus Propylidenchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$, wenn man dasselbe mit überschüssigem, alkoholischem

pag. 359. 33) Friedel u. Silva, Jahresber. 1871, pag. 404. 34) Henry, Compt. rend. 94, pag. 1428. 35) Claus, Ann. 170, pag. 126. 36) Hartenstein, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 310. 37) Geuther, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 25. 38) Romburgh, Bull. soc. chim. ;36, pag. 550. 39) Krämer u. Pinner, Ann. 158, pag. 47; Pinner, Ann. 179, pag. 44. 40) Pinner, Ber. 8, pag. 898; 14, pag. 1081. 41) Aronstein, Ann. Suppl. 3, pag. 181. 42) Borsche u. Fittig, Ann. 133, pag. 117. 43) Pinner, Ber. 5, pag. 207. 44) Reboul, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 474, 479. 45) Erlenmeyer u. Müller, Ber. 15, pag. 49. 46) Henry, Ann. 154, pag. 371; Ber. 14, pag. 404. 47) Tollens, Ann. 156, pag. 168. 48) Reboul, Ann. Suppl. 1, pag. 230. 49) Oppenheim, Ann. 132, pag. 126. 50) Linnemann, Ann. 136, pag. 56. 51) Oppenheim, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 719. 52) Pinner, Ann. 179, pag. 21. 53) Henry, Ber. 7, pag. 761. 54) Merz u. Weith, Ber. 11, pag. 2243. 55) Friedel, Ann. 112, pag. 237. 56) Henry, Ber. 5, pag. 453. 57) Henry, Bull. soc. chim. 39, pag. 526. 58) Pinner, Ann. 179, pag. 45. 59) Semenow, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 725. 60) Oppenheim, Bull. soc. chim. 4, pag. 434. 61) Liebermann, Ann. 135, pag. 273. 62) Henry, Ber. 17, pag. 1132. 63) Romburgh, Rec. trav. chim. 1, pag. 233—238. 64) Levy und Curchod, Ann. 252, pag. 330. 65) Faworsky, Ber. 21 R., pag. 614; Journ. russ. chem. Ges. 1888 (1), pag. 518. 66) Hirsch, Ber. 23, pag. 969. 67) Wislicenus, Ann. 248, pag. 281.

Kali 5 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt (26). Neben β-Chlorpropylen entsteht es durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Propylenchlorid (26, 27). Leicht bewegliche, bei 35—36° siedende Flüssigkeit. Vereinigt sich mit Bromwasserstoff zu Propylidenchlorobromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHClBr$, mit Brom zu α-Chlorpropylenbromid, $CH_3CHBr \cdot CHClBr$. Alkoholisches Kali liefert Allylen.

Nach den Untersuchungen von Wislicenus (67) existirt das α-Chlorpropylen in zwei geometrisch-isomeren Formen. Obiges, das gewöhnliche α-Chlorpropylen, hat die Struktur  , er erhielt es auch aus Isocrotonsäuredichlorür beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit überschüssiger Sodalösung auf 80°.

Das Iso-α-Chlorpropylen  , auf dieselbe Weise aus Crotonsäuredichlorür erhalten, siedet bei 33·2—33·5°. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Chlorpropylen ausser durch seinen Siedepunkt, noch durch seine grössere Reactionsfähigkeit gegenüber alkoholischem Kali, mit dem es ebenfalls Allylen liefert.

2. β-Chlorpropylen, $CH_3 \cdot CCl = CH_2$. Neben dem α-Chlorpropylen entsteht es aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali (26, 27). Rein erhält man es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton, wobei das leicht flüchtige Chlorpropylen in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wird, das zurückbleibende Chloracetol liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali ebenfalls reines β-Chorpropylen (28, 29). Siedep. 23°, spec. Gew. = 0·931 bei 0° = 0·918 bei 9° (29, 30). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht Allylen. Es verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu Chlorbromacetol. Chlor wirkt im Dunkeln substituirend, im Sonnenlichte addirend, Brom liefert β-Chlorpropylenbromid, $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_2Br$. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Destilliren mit viel Wasser entsteht Aceton (29), ebenso beim Erhitzen mit dem 10fachen Volumen Wasser auf 140—180° (9).

3. γ-Chlorpropylen (Allylchlorid), s. Bd. I, pag. 491.

Dichlorpropylene, $C_3H_4Cl_2$. Von den 5 theoretisch möglichen Isomeren sind 4 bekannt.

1. α-Epidichlorhydrin (α-Chlorallylchlorid), $CH_2 = CCl \cdot CH_2Cl$. Es bildet sich, neben wenig β-Epidichlorhydrin, bei der Einwirkung von festem Kali auf Trichlorhydrin (31), vortheilhafter ist es, in Trichlorhydrin etwas mehr als die berechnete Menge festes Aetznatron in erbsengrossen Stücken einzutragen, da die Reaction in diesem Falle ruhiger verläuft und weniger Nebenprodukte entstehen, als bei Anwendung von Kali (32). Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Chlor auf β-Chlorpropylen im Dunkeln oder bei nur schwacher Beleuchtung (33), sowie aus gechlortem Chloracetol, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$, durch Erhitzen mit Wasser im Rohr, neben Allylendichlorid (31). Bei 94° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·236 bei 0° = 1·204 bei 25°. Verbindet sich mit Salzsäure zu gechlortem Chloracetol, mit Chlor zu α-Tetrachlorglycid, mit Brom zu α-Epidichlorhydrinbromid. Unterchlorige Säure liefert symmetrisches Dichloraceton, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ und α-Tetrachlorglycid, $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ (34). Mit alkoholischem Kali entsteht der Aether $C_3H_4ClOC_2H_5$. Beim

Schütteln mit der 6—7fachen Menge Schwefelsäure und nachheriger Destillation mit viel Wasser erhält man Monochloraceton. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht ein Gemenge von Allylen und Propylen. Beim Kochen mit Cyankalium und absolutem Alkohol und nachherigem Verseifen des Produktes mit alkoholischem Kali entsteht Tricarballylsäure, $C_3H_5(COOH)_3$, neben etwas Oxycrotonsäure, $C_4H_6O_3$ (35).

2. β-Epidichlorhydrin (β-Chlorallylchlorid), $CHCl = CH \cdot CH_2Cl$. Entsteht in geringer Menge neben dem vorigen aus Trichlorhydrin und festem Kali. Am bequemsten erhält man es durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf symmetrisches Dichlorhydrin (36). Es entsteht noch neben Allylidenchlorid und β-Chlorpropylidenchlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acroleïn (37, 38), sowie aus Allylidenchlorid beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° (38). Bei 109° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·250 bei 0°, = 1·233 bei 17·5°, = 1·218 bei 25° (31, 36). Es verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure. Mit Brom verbindet es sich zu β-Epidichlorhydrinbromid. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht symmetrisches Allylen, $CH_2 = C = CH_2$ (36).

3. Allylendichlorid, $CH_3 \cdot CCl = CHCl$, entsteht neben α-Epidichlorhydrin aus gechlortem Chloracetol beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit alkoholischem Kali, in welch' letzterem Falle es in überwiegender Menge entsteht (31). Siedet bei 75°. Verbindet sich mit Brom viel langsamer als α-Epidichlorhydrin (Trennung) zu Allylendichlorodibromid. Das beim Kochen von Butyrchloral, $C_4H_5Cl_3O$, mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser entstehende, bei 78° siedende Allylendichlorid ist höchst wahrscheinlich mit obigem identisch (39). Es liefert in Benzollösung mit Natrium die Verbindung $C_3H_4Cl_2Na_2$, welche von Wasser, Alkohol und Aether unter Bildung von Allylen zerlegt wird und bei der Einwirkung von Kohlensäure in Tetrolsäure übergeht (40).

4. Allylidenchlorid (Acroleïnchlorid), $CH_2 = CH - CHCl_2$, entsteht neben β-Epidichlorhydrin und β-Chlorpropylidenchlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acroleïn (37, 38) und bildet eine bei 84·4° (corr.) siedende Flüssigkeit von 1·170 spec. Gew. bei 24·5°. Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht Acroleïnammoniak, alkoholisches Kali liefert Acroleïnchloräthyl, $C_3H_4Cl(OC_2H_5)$, neben wenig C_3H_3Cl (Siedep. 50—60°). Mit Natriumalkoholat erhält man das Acetal $C_3H_4(OC_2H_5)_2$ (41). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht das isomere β-Epidichlorhydrin.

Trichlorpropylene, $C_3H_3Cl_3$.

1. α-Trichlorpropylen, $CH_3 \cdot CCl = CCl_2$ (?), erhalten aus zweifach gechlortem Chloracetol, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$, und alkoholischem Ammoniak oder alkoholischem Kali (42), ist eine bei 115° siedende Flüssigkeit von 1·387 spec. Gew. bei 14°. Mit Chlor liefert es ein krystallinisches Additionsprodukt.

2. αβγ-Trichlorpropylen, $CH_2Cl - CCl = CHCl$, erhalten aus α-Tetrachlorglycid und alkoholischem Kali (32), siedet bei 142°. Spec. Gew. = 1·414 bei 20°.

3. Trichlorpropylen aus rohem Butyrchloral und Natronlauge (43). Siedep. 138—140°.

Tetrachlorpropylen, $C_3H_2Cl_4$, erhalten aus Pentachlorpropan (aus Dichloraceton, Siedep. 194°) und alkoholischem Kali, ist eine bei 165° siedende Flüssigkeit (42).

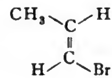
Pentachlorpropylen, $CCl_2 = CCl - CHCl_2$, entsteht neben symmetrischem Hexachlorpropan bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf symmetrisches Tetrachloraceton. Siedep. gegen 200° (64).

Bromsubstitutionsprodukte.

Monobrompropylene, C_3H_5Br.

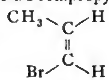
1. α-Brompropylen, $CH_3 \cdot CH = CHBr$, entsteht neben β-Brompropylen beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali. Die Trennung beruht darauf, dass bei 5—6tägigem Behandeln mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Kälte das α-Brompropylen zum grössten Theile unverbunden bleibt, während das β-Brompropylen leicht in Bromacetol übergeht (44). Entsteht auch bei der Einwirkung von kohlensaurem Natron in wässriger Lösung auf αβ-Dibrombuttersäure neben Propylaldehyd (45). Siedet bei 59·5—60° bei 740 Millim. Druck, spec. Gew. = 1·428 bei 19·5°. Verbindet sich mit Bromwasserstoff beim Erwärmen (jedoch langsamer, als β-Brompropylen) zu Propylenbromid neben wenig Propylidenbromid, mit Brom zu Brompropylenbromid. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, ebenso beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° entsteht Allylen (44).

Wislicenus (67) ertheilt diesem α-Brompropylen die Formel,



und bezeichnet es als Iso-α-Brompropylen.

Das Stereoisomere,



, welches Wislicenus mit α-Brompropylen bezeichnet, erhielt er, mit dem Iso-α-Brompropylen gemengt, bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Iso-αβ-Dibrombuttersäure (aus Isocrotonsäure und Brom in der Kälte) und bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ααβ-Tribrompropan. Siedepunkt 63—64°. Bezüglich des Verhaltens gegen alkoholisches Kali herrschen die gleichen Verhältnisse, wie bei den zwei α-Chlorpropylenen, auch hier zeichnet sich das Iso-α-Brompropylen durch grössere Reactionsfähigkeit aus.

2. β-Brompropylen (Bromwasserstoffallylen), $CH_3 \cdot CBr = CH_2$, entsteht, wie schon erwähnt, neben der α-Verbindung aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, ferner neben Bromacetol, aus Allylen und concentrirter Bromwasserstoffsäure (44). Am leichtesten erhält man es durch 5—6stündiges Erhitzen von Bromacetol, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, mit der molekularen Menge Natriumäthylat auf 100° (44). Bei 47—48° unter 742 Millim. Druck siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·39 bei 9° = 1·362 bei 20°. Verbindet sich schon in der Kälte leicht mit Bromwasserstoff zu Bromacetol, mit Brom entsteht gebromtes Bromacetol. Mit alkoholischem Kali und Triäthylamin entsteht Allylen (44).

3. γ-Brompropylen (Allylbromid), $CH_2 = CH \cdot CH_2Br$, s. Bd. I, pag. 492.

Dibrompropylene, $C_3H_4Br_2$.

1. α-Epidibromhydrin (α-Bromallylbromid), $CH_2 = CBr \cdot CH_2Br$, entsteht, neben β-Epidibromhydrin, Propargylbromid, C_3H_3Br, und etwas Dipropargyl, bei der Einwirkung von festem Kali auf Tribromhydrin (46). Ausschliesslich entsteht es bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Tribromhydrin (47). Bei 140—143° siedende Flüssigkeit. Geht beim Erhitzen mit Wasser in α-Monobromallylalkohol über.

2. β-Epidibromhydrin (β-Bromallylbromid), $CHBr = CH \cdot CH_2Br$, bildet sich neben dem vorigen bei der Einwirkung von festem Kali auf Tribromhydrin (46, 48). Bei 151—152° siedende Flüssigkeit von 2·06 spec. Gew. bei 11°. Bei der Einwirkung von Kaliumacetat, Rhodankalium etc. entstehen Ester des β-Bromallylalkohols.

3. Allylendibromid, $CH_3 \cdot CBr{=}CHBr$, erhalten aus Allylen und Brom neben Allylentetrabromid (49), sowie aus Brompropylenbromid durch Erhitzen mit essigsaurem Silber auf 110—120° (50) ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 2·05 bei 0° = 1·98 bei 15°. Bei der Einwirkung von Natrium erhält man Allylen.

Tribrompropylene, $C_3H_3Br_3$.

1. ααβ(?)-Tribrompropylen, $CH_3 \cdot CBr = CBr_2$ (?), aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliumacetat oder Natronlauge, siedet bei 183—185° (51, 52).

2. Propargyltribromid (αβγ-Tribrompropylen), $CHBr = CBr \cdot CH_2Br$, erhalten aus Propargylbromid, C_3H_3Br, durch direkte Vereinigung mit Brom, ist eine farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit von 2·53 spec. Gew. bei 10° (53).

Pentabrompropylen, C_3HBr_5, dargestellt aus Allylbromid und jodhaltigem Brom durch Erhitzen auf 210°, bildet ein Oel, welches sich bei 180° vollständig zersetzt (54).

Chlorbromsubstitutionsprodukte.

Chlorbrompropylene, C_3H_4ClBr.

1. Chlorbrompropylen, erhalten aus β-Chlorpropylenbromid, $CH_3—CClBr \cdot CH_2Br$, und alkoholischem Kali, wahrscheinlich $CH_3 \cdot CCl = CHBr$, siedet bei 105° (55).

2. α-Bromallylchlorid (Chlorbromglycid), $CH_2 = CBr \cdot CH_2Cl$, erhalten aus γ-Chlorpropylenbromid und festem Kali (29, 48), ist eine bei 126—127° siedende Flüssigkeit von 1·69 spec. Gew. bei 14°.

3. β-Bromallylchlorid, $CHBr = CH \cdot CH_2Cl$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Bromallylalkohol. Bei 120° siedende Flüssigkeit von 1·63 spec. Gew. bei 11° (56).

4. α-Chlorallylbromid, $CH_2 \cdot CCl = CH_2Br$, erhalten durch Einwirkung von Phosphorbromür auf α-Chlorallylalkohol, siedet bei 121° (57).

Dichlorbrompropylen, $C_3H_3Cl_2Br = CH_3 \cdot CCl = CClBr$. Siedepunkt 143° (58)

Jodsubstitutionsprodukte.

Monojodpropylene, C_3H_5J.

1. β-Jodpropylen (Allylenhydrojodid), $CH_3 \cdot CHJ{=}CH_2$, wird dargestellt durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodacetol (51, 59) und ist eine farblose, bei 82° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. = 1·8346 bei 0° = 1·8028 bei 16·4°.

2. γ-Jodpropylen (Allyljodid), $CH_2 = CH \cdot CH_2J$, s. Bd. I, pag. 492.

Dijodpropylen. $C_3H_4J_2$.

Allylendijodid, $CH_3 \cdot CJ = CHJ$, entsteht durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf Allylen in direktem Sonnenlichte. Bei 198° siedende Flüssigkeit von 2·62 spec. Gew. bei 0° (60).

Trijodpropylene, $C_3H_3J_3$.

1. Jodallylenjodid, $CH_3 \cdot CJ = CJ_2$ (?), entsteht durch Einwirkung von Jod in ätherischer Lösung auf Allylensilber (61). Ungemein lichtempfindliche, bei 64° schmelzende Nadeln. Addirt kein Halogen mehr, sondern verhält sich wie eine gesättigte Verbindung.

2. Propargyltrijodid, $CHJ = CJ \cdot CH_2J$, entsteht durch direkte Ver-

einigung von Propargyljodid mit Jod und bildet kleine Nadeln (aus Aether) vom Schmp. 40—41° (62).

Chlorjodpropylene, C_3H_4ClJ.

1. α-Chlorallyljodid, $CH_2=CCl\cdot CH_2J$. Siedet nicht unzersetzt bei 95° bei 40° Millm. Druck (63).

2. β-Chlorallyljodid, $CHCl=CH\cdot CH_2J$. Siedet bei 162° nicht ganz unzersetzt (63).

Dibromjodpropylen, $C_3H_3JBr_2$ (61).

Nitroderivat.

Dichlornitropropylen, $C_3H_3Cl_2NO_2$ (?). Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das aus Butyrchloral und Kalilauge erhaltene Allylendichlorid entsteht ein Gemisch verschiedener Körper in Form eines nicht destillirbaren Oeles, welches beim Behandeln mit Kali das Dichlornitropropylen als ein bei 155—162° siedendes Oel liefert (52).

Alkohole.

Der einzige bekannte Alkohol ist der Allylalkohol, $CH_2=CH\cdot CH_2(OH)$, s. Allylverbindungen. Alkohole, bei denen sich das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatome befindet, sind nicht bekannt und, wie es scheint, nicht existenzfähig, sondern lagern sich sofort in Aldehyde resp. Ketone um. Ein Aether des Isopropenylalkohols ist der

Isopropenyläthyläther, $CH_3\cdot C(OC_2H_5)=CH_2$. Man erhält ihn, wenn man eine bei 0° gesättigte Lösung von Allylen in absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aetzkali 12 Stunden lang auf 170—180° erwärmt. Siedep. 62 bis 63°, spec. Gew. = 0·769 bei 20° = 0·790 bei 0°. Zerfällt mit 1proc. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur in Aceton und Aethylalkohol. Concentrirte Jodwasserstoffsäure verharzt ihn vollständig (65).

Amine.

S. Allylverbindungen. Ein α-Amidopropylen, $CH_3\cdot CH=CHNH_2$, soll bei der Einwirkung von Barythydrat auf β-Brompropylaminbromhydrat entstehen. Das Jodwismuthsalz, $3(C_3H_7N\cdot HJ)\cdot 2BiJ_3$, bildet zinnoberrothe, glänzende, sechsseitige Blättchen (66).
R. RUER.

Protoplasma (vegetabilisches).*) Eine Besprechung des Begriffes Protoplasma in einem Handbuche der Chemie kann nur dann gerechtfertigt erscheinen, wenn wir uns auf die Darstellung seiner chemischen Zusammensetzung

*) 1) H. v. MOHL, Anatomie und Physiologie der vegetabilischen Zelle. 1851. 2) PRINGSHEIM, Untersuchungen über den Bau etc. der Pflanzenzelle. 1854. 3) KÜHNE, Untersuchungen über das Protoplasma. 1864. 4) DE BARY, Die Mycetozoen. 1864. 5) HOFMEISTER, Die Lehre von der Pflanzenzelle. 1867. 6) KÜHNE, Lehrbuch der physiologischen Chemie 1868. 7) KRUKENBERG, Untersuchungen aus dem physiol. Institut in Heidelberg II, pag. 273. 1878. 8) NÄGELI, Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe (Sitzber. d. bayr. Akademie vom 4. Mai 1878). 9) H. v. HANSTEIN, Das Protoplasma. 1879. 10) REINKE, Studien über das Protoplasma. 1881 u. 1883. Darin speciell: REINKE u. RODEWALD, Die chemische Zusammensetzung des Protoplasma von *Aethalium septicum*. 11) LOEW u. BOKORNY, ein chemischer Unterschied zwischen lebendem und todtem Protoplasma (1881). 12) FLEMMING, Zellsubstanz, Kern und Zelltheilung. 1882. 13) ZACHARIAS, Ueber Eiweiss, Nucleïn und Plastin. Bot. Zeit. 1883, pag. 209. 14) LOEW, Noch einmal über das Protoplasma. Bot. Zeit. 1884, pag. 113

beschränken und von allen morphologischen und anatomischen Eigenschaften desselben absehen.

Denn das Protoplasma ist ein lebendiger, morphologisch organisirter Mikrokosmus, den wir zerstören, wenn wir ihn im Mörser zerreiben, obwohl hierbei seine chemischen Bestandtheile erhalten bleiben. Diese letzteren sollen uns daher hier allein interessiren, wobei aber wiederum eine Rücksichtnahme auf die im Protoplasma sich abspielenden Stoffwechselprocesse auszuschliessen ist, weil dieselbe zu einer Darstellung der gesammten chemischen Physiologie der Pflanze führen würde. Darum werden nur diejenigen analytischen Untersuchungen in Betracht gezogen werden, welche, mit stichhaltigen Methoden der Chemie ausgeführt, die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des in stofflicher Hinsicht als ein Gemenge zu bezeichnenden Protoplasmas anstreben und wenigstens theilweise verwirklicht haben.

Leider ist der Begriff »Protoplasma« von Neueren mit steigender Willkür gehandhabt worden. Wir besitzen jedoch kein Recht, denselben in wesentlich anderem Sinne anzuwenden, wie sein Begründer HUGO VON MOHL, welcher das Protoplasma definirt als eine trübe, zähe, mit Körnchen gemengte Flüssigkeit von weisser Farbe, welche mit Jod sich gelb färbt, durch Alkohol und Säuren gerinnt und Eiweiss in reichlicher Menge enthält, welche sich aber nicht mit dem Zellsafte mischt. Aus dieser Definition MOHL's ergiebt sich, dass derselbe den Zellsaft, die Zellwand, den Zellkern und die grünen Chromatophoren, Stärkekörner und andere Einschlüsse, nicht unter dem Namen »Protoplasma« mitbegreift, und sollen diese Theile der Pflanzenzelle hier daher auch nicht weiter berücksichtigt werden.

PRINGSHEIM schliesst sich der MOHL'schen Definition des Protoplasma im Wesentlichen an, er verbessert dieselbe aber, indem er die schleimige Consistenz, den zähflüssigen Aggregatzustand desselben hervorhebt, welcher von demjenigen einer echten Flüssigkeit doch mehr oder weniger abweicht und zu einer wässrigen Lösung, wie sie der Zellsaft darstellt, in scharfen Gegensatz tritt. PRINGSHEIM weist ferner nach, dass ein Theil des Protoplasma, die Hautschicht, nicht körnig und trüb, sondern klar und hyalin ist.

Hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit konnte MOHL mit den einfachen Mitteln, d. h. Farbenreactionen, welche er unter dem Mikroskope anwendete, nicht weiter kommen, als in seinen oben angeführten Worten ausgedrückt ist, dass das Protoplasma Eiweiss in reichlicher Menge enthalte.

Wie hoch steht aber dieser bescheidene Ausspruch MOHL's über dem lange Zeit herrschenden, selbst in der Gegenwart immer wiederholten Dogma, dass das Protoplasma Eiweiss sei, d. h. aus Eiweiss und Wasser bestehe! Sehen wir uns doch einmal um, wie diese Behauptung zu Stande gekommen ist. Man wandte auf das Protoplasma einige der bekannten Farbenreaktionen des Eiweiss

---

15) v. PLANTA, Ueber die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der Haselstaude. Landw. Versuchstat. 1884. 16) v. PLANTA, Ueber die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der Kiefer. Landw. Versuchsst. 1885. 17) ZACHARIAS in Bot. Zeit. 1885, pag. 257. 18) ZACHARIAS in Botan. Zeit. 1887, pag. 281. 19) SCHWARZ, Die morphologische und chemische Zusammensetzung des Protoplasmas. In COHN's Beitr. zur Biologie 1887. 20) STRASBURGER, Das botanische Praktikum pag. 49. 1887. 21) ZIMMERMANN, Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle, pag. 13. 1887. 22) G. QUINCKE in WIEDEMANN's Ann. 35, pag. 614. 1888. 23) BÜTSCHLI, Ueber die Struktur des Protoplasmas. Verh. des Naturf. Med. Vereins zu Heidelberg, Bd. IV., Heft 4 1889.

an und fand, dass sich beispielsweise dasselbe mit Schwefelsäure und Rohzucker rosenroth färbt. Sofort war der Schluss fertig: das Protoplasma ist Eiweiss. Jeder Chemiker wird hierin ein Verfahren sehen, etwa demjenigen gleich, wenn man ein Glas mit einer Lösung der allverschiedensten farblosen Substanzen füllen wollte, darunter noch ein wenig Stärkelösung, und nun aus der durch Zusatz von Jod bewirkten Blaufärbung des Gemenges schliessen wollte, das Glas enthalte nichts als Stärkelösung. Auf so schwachen Füssen steht die Behauptung, das Protoplasma sei Eiweiss.

Aus dem soeben Gesagten folgt, dass wir mit den Mitteln der analytischen Chemie, die doch etwas anderes besagen wollen als mikroskopische Farbenreactionen, das Protoplasma auf seine chemische Beschaffenheit zu prüfen haben.

Für eine chemische Analyse ist aber zunächst eine genügende Menge von Substanz erforderlich, welche frei ist oder doch möglichst frei ist von anderen Zellenbestandtheilen. Dieser Anforderung genügt das in den Geweben der höheren Pflanzen enthaltene Protoplasma in keiner Weise, und nur die Schleimpilze oder Myxomyceten bieten in einigen ihrer Arten und auch nur in gewissen Entwickelungszuständen, welche Plasmodien heissen, so reichlich Protoplasma ohne die meisten der in den Geweben der höheren Pflanzen vorhandenen Beimengungen dar, dass man Kilogramme davon sammeln und verarbeiten kann. Nur die Zellkerne lassen sich aus dem Schleimpilz-Protoplasma nicht beseitigen, doch ist ihre Masse so gering, dass man sie einstweilen vernachlässigen kann und muss, ebenso wie die in den sehr kleinen Vacuolen enthaltene Flüssigkeit, will man anders nicht auf jeden Versuch einer chemischen Analyse von Protoplasma verzichten.

Das verhältnissmässig leicht in hinreichender Menge zu beschaffende Protoplasma von *Aethalium septicum*, eines vorzugsweise in alter Lohe lebenden Schleimpilzes, bot REINKE und RODEWALD Veranlassung, dasselbe einer analytischen Untersuchung zu unterwerfen, über welche zunächst berichtet sein möge. Wenn dabei auf den Gang der Untersuchung selbst etwas näher eingegangen wird, so erscheint dies nothwendig, um in den angewandten Untersuchungsmethoden einen Maasstab für die gewonnenen Resultate zu besitzen.

Das Protoplasma von Aethalium reagirt alkalisch; diese Reaction ist muthmasslich auf Ammoniumcarbonat zurückzuführen, weil im geschlossenen Raume, welcher das Protoplasma enthält, ein flüchtiger, alkalisch reagirender Körper nachweisbar ist.

Zur Bestimmung des Aggregatzustandes ward dann frisches Protoplasma von breiartiger Consistenz in sehr engmaschige Pressleinwand eingeschlagen und gelang es hierbei durch Anwendung einer starken Presse, eine Flüssigkeit abzupressen, welche 66·7 % der ganzen Masse bildete und deren specifisches Gewicht zu 1·209 bestimmt ward, während der Pressrückstand aus einem festen und ziemlich trockenen Kuchen bestand, der natürlich immer noch Wasser imbibirt enthielt. Hingegen gelang es nicht, die Flüssigkeit von den festen Bestandtheilen des Protoplasma durch eine Centrifuge zu trennen, sodass ein gerüstförmiger Zusammenhang der festen Substanz angenommen werden musste.

Der abgepresste Saft coagulirte bei einer Temperatur von 58—64° C.; nachdem das Coagulum sich abgesetzt hatte, coagulirte die abgegossene Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen nicht mehr. Eingedampft hinterliess diese Flüssigkeit einen Rückstand, in dessen Asche Calcium, Alkalien und Chlor nachgewiesen wurden.

Durch vorsichtiges Trocknen bis zum lufttrocknen Zustande ward der Wasser-

gehalt des Protoplasma auf 71·6 %, der Gehalt an lufttrockner Substanz auf 28·4 % festgestellt; letztere verlor noch bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure weitere 4·71 % an Gewicht.

Der Aschengehalt der lufttrocknen Substanz, auf die fernerhin alle quantitativen Angaben zu beziehen sind, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerkt ist, schwankte zwischen 27·51 % und 40·87 % in verschiedenen Proben. Diese Schwankung wird der Hauptsache nach hervorgerufen durch Differenzen in dem bei *Aethalium septicum* enorm hohen Kalkgehalt, der für diesen Schleimpilz specifisch ist.

Die Aschenanalyse ergab folgende Werthe:

	Procent
1. CO_2	36·02
2. P_2O_5	6·49
3. SO_3	0·42
4. Cl	0·21
5. Fe_2O_3	0·13
6. CaO	54·34
7. MgO	0·71
8. K_2O	1·42
9. Na_2O	0·18
Zusammen	99·92

Die organische Elementaranalyse ergab in einem Falle, womit eine zweite Analyse gut übereinstimmte, in Procenten der absolut trocknen Substanz:

C	40·47
H	6·29
N	5·65

Ward lufttrocknes, auf das feinste pulverisirtes Protoplasma mit Aether erschöpft, so schwankte das gewonnene Extrakt nach Verjagung des Aethers zwischen 5·36 und 8·13 %.

Beim Stehen schied das Aetherextrakt Cholesterine aus, von denen bei quantitativer Verarbeitung 21 % erhalten wurden (auf den gesammten Aetherextrakt bezogen). Ausserdem wurden im Aetherextrakt flüssige und feste Fettsäuren nachgewiesen, unter ersteren waren flüchtige Säuren, soweit sich feststellen liess, Propionsäure, Buttersäure, Caprinsäure. Die nichtflüssigen Fettsäuren erwiesen sich als ein Gemenge von Oelsäure, Stearinsäure und Säuren von noch höherem Kohlenstoffgehalt.

Ferner waren im Aetherextrakt Kalkseifen dieser fetten Säuren vorhanden vorzugsweise stearinsaurer Kalk; sehr gering war im Aetherextrakt die Ausbeute von Glycerin, so dass die Fettsäuren jedenfalls nur zum geringsten Theile als Glycerinester vorhanden waren. Endlich liess sich Lecithin im Aetherextrakt mit Sicherheit nachweisen.

Das mit Aether behandelte Protoplasma ward mit absolutem Alkohol digerirt. Auch hierbei lösten sich noch Kalkseifen, ferner gingen Calciumacetat und Calciumformiat in den Alkohol über. Ausserdem hatte der Alkohol ein in Aether unlösliches Weichharz aufgenommen, ferner ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Terpen in geringer Menge.

Das mit Aether ausgezogene Protoplasma ward dann auf dem Wasserbade längere Zeit mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit abgepresst, filtrirt und mit Bleiessig gefällt. Die vom Bleiessigniederschlage abfiltrirte und entbleite Flüssig-

keit enthielt eine peptonartige Substanz in Lösung, deren Geruch und Geschmack an Fleischextrakt und frische Brotrinde erinnerten; nach geschehener Concentration setzte diese Lösung schöne Krystalle von Asparagin sowie kleine Nadeln von Kaliumphosphat und Calciumformiat ab.

Ward wässriges Extrakt des Protoplasma durch Alkohol im Ueberschuss gefällt, so bestand der Niederschlag zum grossen Theil aus Glycogen (bereits von KÜHNE erkannt), welches ungefähr 4·75 % der Trockensubstanz des Protoplasma ausmacht, während im Filtrat ein nicht reducirender Zucker im Betrage von etwa 3 % vorhanden war.

Ward das mit Aether erschöpfte Protoplasma durch verdünnte Salzsäure ausgezogen, so liess sich im Extrakt Phosphorsäure nachweisen, deren Gehalt auf 1·14 % P_2O_5 bestimmt wurde. Auch Oxalsäure konnte im Salzsäureauszug nachgewiesen werden.

Im Bleiessigniederschlage des wässrigen Auszuges konnten ausser einem peptonartigen Körper noch Guanin und Xanthin festgestellt werden, während Hypoxanthin im Filtrate desselben vorhanden war.

An coagulirbaren Eiweissstoffen wurden durch Extraction des frischen Protoplasma mit 10proc. Kochsalzlösung Vitellin und Myosin erhalten. Es blieb nach Beseitigung dieser Eiweissstoffe und nach Erschöpfung mit Wasser, 0·2proc. Salzsäure, 0·2proc. Kalilauge, Alkohol, Aether, endlich etwas stärkerer Salzsäure zur Entfernung des Kalks von dem aus frischem Protoplasma erzielten Pressrückstande übrig eine Substanz, die sich nicht weiter zerlegen liess und die als Plastin bezeichnet wurde. Obwohl diese Substanz nicht als absolut rein angesehen werden konnte, ward sie doch der Analyse unterworfen, da sie sich bei Glühen auf Platinblech als nahezu aschenfrei erwies; es wurden gefunden:

$$C = 53{\cdot}49\%$$
$$H = 7{\cdot}22\%$$
$$N = 11{\cdot}92\%,$$

ausserdem in geringer Menge *S* und *P*.

Das Plastin, eine den echten Eiweisskörpern jedenfalls nahe stehende Substanz, löst sich in stärkeren Alkalien vollständig auf und wird durch Säuren wieder daraus gefällt; es wurde davon eine Ausbeute von 27·4 % (auf lufttrocknes Protoplasma bezogen) erhalten.

Auch Pepsin ist im Protoplasma von Aethalium enthalten und bereits durch KRUKENBERG darin nachgewiesen worden.

Der als Plastin bezeichnete Analysenrückstand ward später einer erneuten Untersuchung unterworfen. Hierbei wurden wiederum 12 % Stickstoff, ferner 2·15 % Phosphor und 0·33 % Schwefel festgestellt, so dass wir folgende Zusammensetzung (in Atomgewichten ausgedrückt) erhalten:

C = 4·46	P = 0·07
H = 7·22	S = 0·01
N = 0·86	O = 1·55.

Der Annahme, dass das Plastin eine Verbindung von sehr hohem Molekulargewicht sei, ist O. LOEW entgegengetreten mit der Behauptung, dass das Plastin nichts anderes als ein stark verunreinigter Eiweisskörper sei. Diese Behauptung begründet LOEW mit der anderen Behauptung, dass REINKE und RODEWALD, bezw. REINKE und FRÖCHTLING durch andauernde Extraction mit Aether das Fett nicht hätten extrahiren können, und dass auch noch ein Kohlenhydrat im »Plastin« vorhanden gewesen sei, weil, wenn »getrocknetes Plasmodium von

Aethalium« erst mit Weingeist, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, hierauf mit 2proc. Kalilösung erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt, endlich mit 5proc. Kalilösung auf dem Wasserbade digerirt wurde, alles in Lösung ging. Dem ist zu entgegnen, dass die Löslichkeit des ausdrücklich als ein Analysenrest von sehr constanter Zusammensetzung charakterisirten Plastin in stärkerem Alkali schon von REINKE und RODEWALD selbst beobachtet ward, dass, auch wenn das Plastin wirklich eine Verbindung im engeren Sinne ist, dieselbe jedenfalls einen sehr labilen Charakter besitzt, und dass es daher nicht Wunder nehmen kann, wenn eine solche Verbindung bei Behandlung mit 5proc. Kalilauge oder 5proc. Salzsäure in der Wärme sich spaltet und vielleicht sogar bei dieser Spaltung eine Zuckerart entsteht, wie sie LOEW bei Einwirkung einer 5proc. Salzsäure in der Wärme auf das vorher mit Wasser ausgekochte Aethalium erzielte.

Wenn übrigens LOEW das Protoplasma als lebendes Albumin definirt, so weicht diese Definition in willkürlicher Weise so weit ab von dem durch H. v. MOHL, PRINGSHEIM u. v. A. historisch festgelegten Begriffe des Protoplasma, dass hier auf diese Anschauungen nicht weiter eingegangen werden kann.

Nachdem in den, seitens der Botaniker immer als »Protoplasma« betrachteten Plasmodien von *Aethalium septicum* eine gewisse Anzahl von sehr verschiedenartigen Verbindungen nachgewiesen war, deren Zahl sicher eine grössere ist, als bislang ermittelt werden konnte, war es von Wichtigkeit, nachzusehen, welche von diesen Verbindungen constant in allen Pflanzen vorkomme; diese allgemeine Verbreitung konnte von BERGMANN*) für Ameisensäure und Essigsäure, von KRÄTZSCHMER**) für Lecithin nachgewiesen werden. Wenn bei diesen letzteren Untersuchungen auch die ganzen Gewebestücke von Pflanzen verarbeitet wurden, so ist doch wenigstens für das Lecithin wohl ganz zweifellos, dass es einen Bestandtheil des Protoplasma und nicht des Zellsaftes bildet, weil dasselbe in den Plasmodien von Aethalium nachweislich seiner Hauptmasse nach im Pressrückstande enthalten ist. Ferner hat ZACHARIAS die allgemeine Verbreitung von Plastin in Pflanzenzellen ausser Zweifel gestellt — soweit dies durch mikrochemische Untersuchung möglich ist — und gezeigt, dass dasselbe in künstlichem Magensaft unlöslich ist, und dass im Allgemeinen in den Zellen die Eiweissstoffe gegen das Plastin quantitativ ausserordentlich zurücktreten.

Die analytischen Arbeiten v. PLANTA's über den Pollen von Corylus und von Pinus mögen hier im Anschluss an die Untersuchungen über das Plasmodium von Aethalium Erwähnung finden, weil der Inhalt der Pollenkörner ganz aus Protoplasma besteht, keinen Saftraum enthält und nur eine sehr kleine Zellkernmasse einschliesst, allerdings auch Stärke enthalten kann.

Folgendes sind die Ergebnisse der v. PLANTA'schen Untersuchungen.

A. Pollen von Corylus.

Frischer Pollen verlor über Schwefelsäure 4·21 % Wasser, dann im Wasserbad weiter getrocknet noch 4·98 %, derselbe enthält also im Ganzen 9·19 % Wasser.

Der Stickstoffgehalt des Pollens schwankte zwischen 4·70 % und 5·50 %. Hieraus wurden approximativ durch Multiplication mit 6·25 der Gehalt des Pollens an stickstoffhaltigen Substanzen auf 30·06 %, der Gehalt an stickstofffreien Substanzen auf 61·15 % berechnet, dazu kommen noch 4·98 % Wasser und 3·81 % Asche.

*) Bot. Zeitung 1882, pag. 731.

**) Ueber die Verbreitung des Lecithin im Pflanzenreiche. Göttinger Diss. 1882.

Als unmittelbare Bestandtheile des Pollens konnten nachgewiesen werden:

Globuline	Stärke
Peptone	Fettsäuren (4·20 %)
Hypoxanthin	Cholesterin
Amide	Farbstoff
Rohrzucker (14·70 %)	Harzartiger Bitterstoff (8·41 %).

B. Pollen von Pinus.

Ganzer Wassergehalt	9·35 %
Stickstoff	2·62—2·72 %
Asche	3·30 %

Der über Schwefelsäure getrocknete Pollen enthielt nach analoger Berechnung wie unter A ausser Wasser und Asche:

Stickstoffhaltige Substanzen: . . .	16·56 %
Stickstofffreie Substanzen	72·48 %

Hinsichtlich der stickstoffreien Bestandtheile des Pollens ist zu berücksichtigen, dass darunter auch die Substanz der Zellwände begriffen ist, welche bei Pinus beträchtlicher ist als bei Corylus.

An Verbindungen konnten nachgewiesen werden:

Pepton	Stärke
Hypoxanthin	Fettsäuren (10·63 %)
Gummi	Cholesterin
Rohrzucker (11·24 %)	Harzartiger Bitterstoff (7·93 %).

Die von v. PLANTA noch angeführten wachsartigen Körper dürften wohl den Cuticularschichten der Zellwand angehören.

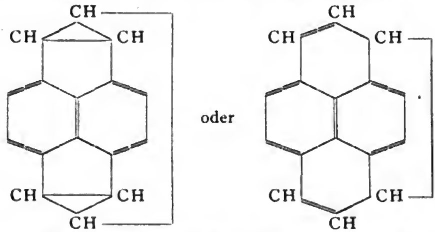
Wenn auch bei den Pollenkörnern durch die Zellwand einerseits die Extraktion mancher Substanzen erschwert, andererseits die Resultate der Gesammtanalyse nicht unwesentlich beeinflusst werden, so wurden doch die analytischen Ergebnisse von v. PLANTA's Studien hier mitgetheilt, weil die Pollenzellen ganz mit Protoplasma angefüllt sind, das allerdings durch seinen geringen Wassergehalt demjenigen in den Zellen reifender Samen nahe kommt. Dagegen können hier alle sonstigen Untersuchungen keine Berücksichtigung finden, welche sich auf ganze Gewebestücke von Pflanzen erstrecken, wie Stengeltheile, Blätter, Früchte u. s. w., weil bei solchen Untersuchungen namentlich die Inhaltskörper des Saftraumes sich nicht vom Protoplasma trennen lassen. Die analytische Chemie des Protoplasma muss immer wieder bei den Plasmodien der Schleimpilze einsetzen, um Fortschritte zu erzielen und dürfte die Aufmerksamkeit besonders auf *Brefeldia maxima* zu lenken sein, deren grosse Plasmamassen, sofern sie nicht frisch verarbeitet werden können, in Alkohol zu conserviren sein würden.

Auch auf mancherlei Angaben über chemische Eigenschaften des Protoplasma, welche sich lediglich auf mikroskopische Untersuchungen stützen, konnte hier nicht näher eingegangen werden, dieselben mögen in der oben citirten Literatur nachgesehen werden. J. REINKE.

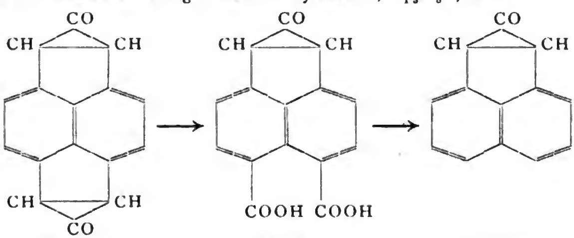
Pyren,*) $C_{16}H_{10}$. Von LAURENT 1837 in einem hoch siedenden Antheile des Steinkohlentheers entdeckt (6), wurde dieser Kohlenwasserstoff zuerst von

*) 1) HINTZ, Beiträge zur Kenntniss des Pyrens und seiner Derivate. Inauguraldissertation, Strassburg 1878. 2) BAMBERGER u. PHILIP, Ann. 240, pag. 147; Ber. 1886, pag. 1427, 1995, 3036, Ber. 1887, pag. 365. 3) SMITH u. DAVIES, Chem. Soc. J. 37, pag. 413; Jahresber. 1880,

Gräbe 1870 in einem nahezu reinen Zustande erhalten (7). Goldschmiedt und Schmidt erkannten sein Vorkommen im Stuppfett (11), und nach zahlreichen Arbeiten von Hintz, Goldschmiedt u. Wegscheider (8, 15) u. A. wurde seine Constitution von Bamberger und Philip aufgeklärt (2). Nach Letzteren ist das Pyren nach einer der beiden folgenden Formeln constituirt, die als Combination eines Naphtalinkernes mit zwei Benzolkernen aufzufassen sind:



Es ist ihnen gelungen, das Pyren auf dem folgenden hier kurz angedeuteten Wege stufenweise bis zum Naphtalin abzubauen. Bei der Oxydation liefert der Kohlenwasserstoff zunächst Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$, ein Diketon, dessen Carbonylgruppen einander nicht benachbart sind. Weitere Oxydation führt das Pyrenchinon in die zweibasische Pyrensäure, $C_{15}H_8O_5$, über, welche leicht ein Anhydrid und ein Imid bildet und deshalb die Carboxyle in Orthostellung (resp. Peristellung) enthält. Sie spaltet bei der Destillation über glühenden Kalk 2 Moleküle Kohlensäure ab und geht dann in Pyrenketon, $C_{13}H_8O$, über:



Pyrenchinon Pyrensäure Pyrenketon.

Pyrensäure lässt sich weiter oxydiren zu einer Säure $C_{14}H_8O_8$, welche in Naphtalin und 4 Mol. Kohlensäure gespalten werden kann und daher als Naphtalintetracarbonsäure aufzufassen ist. Je zwei Carboxylgruppen dieser Säure müssen sich in Orthostellung zu einander befinden, da beide Paare in hervorragendem Maasse zur Anhydrid- und Imidbildung befähigt sind. Pyrenketon, der der Pyren-

---

pag. 467. 4) Gladstone, Chem. Soc. J. 45, pag. 241; Jahresber. 1881, pag. 289. 5) v. Bechi, Ber. 1879, pag. 1976. 6) Laurent, Ann. chim. phys. 66, pag. 136. 7) Gräbe, Ann. 158, pag. 285; Ber. 1870, pag. 742. 8) Goldschmiedt u. Wegscheider, Monatsh. 4, pag. 237; Wiener Acad. Ber. 1883, pag. 666. 9) Merz u. Weith, Ber., 1883, pag. 2878. 10) Goldschmiedt, Monatsh. 2, pag. 580. 11) Goldschmiedt u. Schmidt. Monatsh. 2, pag. 1. 12) Hintz, Ber. 1877, pag. 2143. 13) Jahoda, Monatshefte für Chemie 8, pag. 442. 14) Jahoda, Monatshefte 8, pag. 449. 15) Goldschmiedt, Monatsh. 4, pag. 309. 16) Reinherz, Ber. 1885, pag. 204 P.

säure zu Grunde liegende Atomcomplex, lässt sich nun durch Oxydation in die früher von BEHR und VAN DORP aus Acenaphten erhaltene Perinaphtalindicarbonsäure überführen, enthält also die Gruppe (C_8H_2O) in Peristellung eingefügt; folglich ist dasselbe auch bei der Pyrensäure der Fall und bei deren Oxydationsprodukt, der oben erwähnten Naphtalintetracarbonsäure. Das gleiche Verhalten beider Carboxylgruppen in der Naphtalintetracarbonsäure macht nun sehr wahrscheinlich, dass sich das zweite Carboxylpaar in der zweiten Peristellung des Naphtalinkerns befindet.

Versuche zur Synthese des Pyrens haben bis jetzt nicht zu einem Resultate geführt (2).

Vorkommen. Findet sich in den letzten Antheilen der Destillation des Steinkohlentheers (7) und im Stuppfett, in welchem es neben etwa zwölf andern Substanzen vorhanden ist und der Quantität nach die zweite Stelle einnimmt.

Zu seiner Darstellung aus dem Stuppfett (einem in Zukunft sehr seltenen Material, da in Idria die Destillation der Quecksilbererze aus Muffeln, bei der das Stuppfett abfällt, seit 1882 aufgegeben worden ist) verfährt man so, dass man zunächst je 10 Kgrm. Stuppfett auf dem Wasserbade mit 6 Kgrm. Alkohol erwärmt bis das Fett zu einem schwarzen Oel zusammengeschmolzen ist, welches man nach kräftigem Durchschütteln erkalten lässt. Die so erhaltene, wieder erstarrte Masse (9 Kgrm.) wird alsdann mit 30 Kgrm. siedendem Alkohol extrahirt, wobei Alles, bis auf geringe anorganische Beimengungen, in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich zunächst ein dunkles Oel, dann braune, schliesslich gelbe Krystallmassen ab, welche colirt, abgepresst und zerkleinert werden. Dieses Produkt (6·5 Kgrm.) wird in 44 Kgrm. siedendem Alkohol gelöst und mit 7·8 Kgrm. Pikrinsäure (in 17·4 Kgrm. siedendem Alkohol) versetzt. Sofort scheiden sich prachtvoll rubinrothe Nadeln aus, welche das ganze Gefäss erfüllen. Nun wird heiss colirt und der rückständige Krystallbrei so schnell wie möglich abgepresst (5 Kgrm.). Aus der Mutterlauge scheiden sich noch 2 Kgrm. etwas unreineres Pyren-Pikrat aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt des Pikrates auf 217—219°. Man zerlegt dasselbe nun mit Ammoniak und erhält durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol etwa 550 Grm. Pyren vom Schmp. 144·5—145° (2).

Eigenschaften. Gelbe, grün fluorescirende Krystalle des monoklinen Systems (aus Alkohol); durch Sublimation erhält man farblose Flitter (1, 3). Aus Benzol krystallisirt es in rhomboëderähnlichen Prismen (2). — Schmp. 148—149° (1); siedet unzersetzt weit über 360°. Dampfdichte s. (1, 3). Refractionsäquivalent s. (4). — 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16·54 Thle. Pyren. In 100 Thln. absolutem Alkohol lösen sich bei 16° 1·37 Thle., bei Siedehitze 3·08 Thle. Sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Eisessig und heissem Toluol (5, 1).

Umwandlungen. Pyren ist bei höherer Temperatur sehr beständig; es bildet sich beim Durchleiten vieler seiner Derivate durch glühende Röhren oder über Zinkstaub, Natronkalk u. s. w. Jodwasserstoffsäure, besonders bei Gegenwart von Phosphor, reducirt es zu einem Gemenge von Hydrüren. Natriumamalgam reducirt die alkoholische Lösung des Pyrens nicht (7). — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$, und Pyrensäure, $C_{15}H_8O_5$. — Chlor in Chloroformlösung wirkt substituirend unter Bildung von Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorpyrenen; bei erschöpfender Chlorirung mittelst Antimonpentachlorid entstehen die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$. — Brom, conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken ebenfalls substituirend und liefern je nach der Concentration verschiedene Produkte.

Pyren-Pikrinsäure, $C_{16}H_{10}\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden purpurrothen Nadeln. Schmp. 222°. Sehr charakteristisch (1).

Pyrenhexahydrür, $C_{16}H_{16}$ ist aus dem bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und Phosphor auf Pyren bei 200° entstehenden Gemisch von Pyrenhydrüren isolirt worden (7). — Krystallisirt aus Alkohol in Säulen oder Nadeln vom Schmp. 127°. In Aether, Benzol und siedendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich. Bildet keine Verbindung mit Pikrinsäure. Beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht wieder Pyren.

Die Chlorsubstitutionsprodukte entstehen neben einander beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Pyren in Chloroform und lassen sich von einander nur schwierig durch fractionirte Krystallisation trennen (8).

Monochlorpyren, $C_{16}H_9Cl$. — Flache, glänzende, goldgelbe Nadeln Schmp. 118—119°. In Wasser nicht, in den organischen Lösungsmitteln meist leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure mit veilchenblauer Fluorescenz löslich. — Pikrat, $C_{16}H_9Cl + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothe Nadeln; Schmp. 177 bis 178°.

[α-]Dichlorpyren, $C_{16}H_8Cl_2$. — Schwefelgelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 154—156°.

[β-]Dichlorpyren (?). — Schmp. 194—196°.

Trichlorpyren, $C_{16}H_7Cl_3$. Dünne, verfilzte Nadeln; Schmp. 256—257°.

Tetrachlorpyren, $C_{16}H_6Cl_4$. Blassgelbe, seideglänzende Nadeln; Schmp. oberhalb 330°.

Bei erschöpfender Chlorirung des Pyrens, zunächst mit gasförmigem Chlor, dann unter Anwendung von Antimonpentachlorid bei gesteigerter Temperatur, schliesslich bei 360° bilden sich neben Tetrachlorkohlenstoff hauptsächlich zwei Körper, eine in Benzol unlösliche

Verbindung $C_{15}Cl_{10}$, gelbliche Blättchen oder viereckige Täfelchen. Schmp. oberhalb 300°, und eine in Benzol lösliche Verbindung $C_{14}Cl_{10}$, viereckige, fast farblose Täfelchen (aus Ligroïn), deren Schmp. ebenfalls oberhalb 300° liegt (9).

Dibrompyrendibromid, $C_{16}H_8Br_2 \cdot Br_2$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem gasförmigem Brom auf fein gepulvertes Pyren (7). — Schwach gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). In Anilin und Nitrobenzol ziemlich reichlich löslich, in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich.

Tribrompyren, $C_{16}H_7Br_3$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff (7). — Farblose Nadeln (aus heissem Nitrobenzol). In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, wenig löslich in siedendem Benzol, leicht in heissem Nitrobenzol und Anilin.

Pyrenmonosulfosäure, $C_{16}H_9 \cdot SO_3H$. Bildet sich durch Schmelzen von pyrendisulfosaurem Kali mit Kali und fällt beim Eintragen der Schmelze in überschüssige Schwefelsäure als Kalisalz aus (8).

$C_{10}H_9SO_3K + H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in Weingeist leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Die Hälfte des Krystallwassers entweicht im Exsiccator, die zweite Hälfte bei 100°.

Pyrendisulfosäure, $C_{16}H_8(SO_3H)_2 + 2H_2O$. Dargestellt durch Sulfuriren von Pyren mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die mittelst des Bleisalzes isolirte, nicht ganz reine freie Säure bildet ein gelbes Pulver, welches bei 120° sein Wasser verliert (8).

Schmelzen mit Kali liefert Pyrenmonosulfosäure und daneben Pyren. Destillation mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz führt zu Pyrenmonocyanür und Pyrendicyanür.

$C_{10}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Häute oder gelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. — $C_{10}H_8(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Schwefelgelbe Häute. — $C_{10}H_8(SO_3)_2Ca + 2H_2O$. Gelbes Pulver.

Nitropyren, $C_{16}H_9 \cdot NO_2$. Entsteht neben Dinitropyren (13) durch 1- bis 2stündiges Erwärmen von Pyren mit mässig verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure, spec. Gew. 1·2) auf dem Wasserbade (7); ferner bildet es sich neben Dinitropyren beim Uebergiessen von concentrirter Kaliumnitritlösung mit einer ätherischen Pyrenlösung und langsamem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (10). — Gelbe Nadeln oder Säulen; Schmp. 149·5—150·5° (12). Nur in kleinen Mengen unverändert sublimirbar. In kaltem Alkohol wenig löslich, etwas reichlicher in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren, $C_{16}H_8(NO_2)_2$, wird beim Kochen von Pyren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·45 erhalten (7); ebenso entsteht es neben dem Mononitroprodukt bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf eine über wässrige Kalinitritlösung geschichtete ätherische Pyrenlösung (10). — Feine, gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig); wird gegen 200° braun; Schmp. oberhalb 240°. In Alkohol, Aether und Benzol wenig löslich, reichlicher in Eisessig. Längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) verwandelt das Dinitroprodukt in

Tetranitropyren, $C_{16}H_6(NO_2)_4$. Glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln; Schmp. etwas oberhalb 300°; nur schwierig unzersetzt sublimirbar. In Alkohol kaum löslich, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, etwas mehr in siedendem Eisessig.

Amidopyren, $C_{16}H_9 \cdot NH_2$. Bildet sich durch Reduction von Mononitropyren mit Zinn und Salzsäure (10). — Die aus dem Chlorhydrat durch wässriges Ammoniak ausgeschiedene Base wird aus ihrer alkoholischen Lösung beim Verdünnen mit Wasser in stark glänzenden, quadratischen Blättchen oder flachen Nadeln ausgeschieden; Schmp. 116°. In Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform sehr leicht, in Wasser nur spurenweise löslich. Die Lösungen fluoresciren stark blau.

Chlorhydrat, $C_{16}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). In concentrirter Salzsäure nur spurenweise löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark blau und färbt einen Fichtenholzspahn intensiv roth. — Sulfat, $(C_{16}H_9NH_2)_2H_2SO_4$, fällt aus der alkoholischen Lösung der Base als pistaziengrünes Pulver, welches aus kleinen quadratischen Blättchen besteht. — Beim Erhitzen des Chlorhydrates mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht Pyrenolin (s. unten).

Diamidopyren entsteht durch Reduction des Dinitropyrens mit Zinn und Salzsäure (14). — Wird aus dem Chlorhydrat schön gelb abgeschieden, verschmiert aber bald. Alkoholische und ätherische Lösungen zeigen stark blaue Fluorescenz.

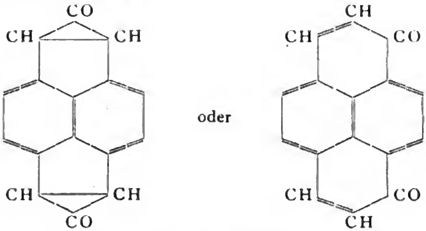
Chlorhydrat, $C_{16}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Feine, gelbe Nadeln. — Sulfat, $C_{16}H_8(NH_2)_2 H_2SO_4$. In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Pyrenhydrochinon, $C_{16}H_8(OH)_2$. Bildet sich durch Kochen von $5\frac{1}{2}$ Grm. Pyrenchinon mit 11 Grm. Zinkstaub und 40 Grm. mit dem fünffachen Gewichte Wassers verdünntem Ammoniak am Rückflusskühler. Unter öfterem Zusatz von verdünntem Ammoniak wird etwa 1 Stunde gekocht bis die Flüssigkeit gelb geworden ist und dann unter Luftabschluss in verdünnte Salzsäure filtrirt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird zur Reinigung wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt (15). — Gelb, krystallinisch; die alkoholische Lösung fluorescirt stark dunkelblau. Schon beim Stehen

seiner Lösung an der Luft, augenblicklich bei Zusatz von Eisenchlorid wird Pyrenchinon regenerirt.

Diacetylpyrenhydrochinon, $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_2$. — Schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver; Schmp. 166—167°. In Benzol, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich.

Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$ =



Entsteht durch Oxydation von Pyren mittelst Chromsäure (1, 2, 7, 12, 15).

Zur Darstellung werden 10 Grm. feingepulvertes Pyren mit 15 Grm. Kaliumbichromat und 110 Grm. einer mit ihrem fünffachen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure vorsichtig bis zum Eintritt der unter heftiger Kohlensäureentwicklung verlaufenden Reaction erwärmt und dann noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Durch Wasserzusatz wird ein rothes Pulver, ein Gemenge von Pyrenchinon und Pyrensäure, ausgefällt, welchem nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des gebildeten Chromalauns die Pyrensäure durch 4—5 maliges längeres Digeriren mit verdünnter Sodalösung bei etwa 50° entzogen werden kann. Das so erhaltene Produkt wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle gereinigt (2).

Es krystallisirt aus heissem Eisessig in hellziegelrothen, glänzenden Nadeln, welche unter vorheriger Schwärzung bei ca. 282° schmelzen; durch vorsichtige Sublimation entstehen wollige, verfilzte, hellpurpurrothe Nädelchen (2).

In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform nur spurenweise löslich, in siedendem Xylol etwas mehr, in siedendem Eisessig ziemlich löslich (15). Seine alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge eine dunkelbordeauxrothe Färbung an, welche sich beim Schütteln mit Luft nicht verändert. Die mit Ammoniak, dann mit Schwefelsäure versetzte Eisessiglösung röthet beim Kochen einen darüber gehaltenen Fichtenspahn schwach, aber deutlich. Die für Orthodiketone charakteristischen Reactionen treten mit Pyrenchinon nicht ein (2). Chromsäure oxydirt es weiter zu Pyrensäure; durch Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak wird es zu Pyrenhydrochinon reducirt. In Natriumbisulfitlösung ist es beim Erwärmen löslich, besonders dann, wenn es vorher mit Alkohol befeuchtet war. Beim Erhitzen mit Natronkalk, Aetzkalk oder Zinkstaub wird Pyren regenerirt (15). Brom in Eisessiglösung liefert ein Di- und ein Tribrompyrenchinon (1, 15); beim Erhitzen von Pyrenchinon mit Brom in verschlossenen Gefässen auf 90—115° entsteht ebenfalls ein Bibromprodukt, welches durch Kochen mit Kalilauge oder Schmelzen mit Aetzkali Dioxypyrenchinon liefert (16).

Beim Erhitzen von Pyrenchinon mit concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 210° entsteht eine Disulfosäure, welche durch Kalischmelze in Dioxypyrenchinon verwandelt wird (16). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure sind verschiedene nicht näher charakterisirte Produkte erhalten worden.

Dibrompyrenchinon, $C_{16}H_6Br_2O_2$. Durch Einwirkung von Brom auf Pyrenchinon in siedender Eisessiglösung (1, 15). — Chokoladefarbiges, krümliges Pulver, welches bei 310° noch nicht schmilzt. Aus der essigsauren Mutterlauge wird ein rothes, undeutlich krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung eines

Tribrompyrenchinons, $C_{16}H_5Br_3O_2$, erhalten (15).

Pyrenmonocarbonsäure, $C_{16}H_9 \cdot COOH$. Entsteht durch Schmelzen ihres Nitrils, des Monocyanpyrens mit Aetzkali und etwas Wasser neben geringen Mengen Pyren. Die durch wiederholtes Ausfällen mittelst Schwefelsäure und darauffolgende Krystallisation aus Aether-Alkohol erhaltene freie Säure bildet gelbliche Warzen vom Schmp. 267°. In Wasser nicht ganz unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem absolutem Alkohol und in Aether. Sublimirt bei sehr vorsichtigem Erwärmen, in langen Nadeln; bei höherer Temperatur, glatt beim Erhitzen mit Kalk, zerfällt sie in Pyren und Kohlensäure (8).

Ag-Salz. Gelblicher, sich bald schwärzender Niederschlag. — $(C_{17}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische, gelbe Prismen. — $(C_{17}H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Mikroskopische Blättchen.

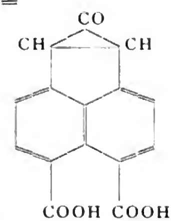
Monocyanpyren, $C_{16}H_9 \cdot CN$. Bildet sich neben Pyren und Dicyanpyren beim Destilliren von pyrendisulfosaurem Kali mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz (8). — Fast farblose Nadeln; Schmp. 149—150°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln meist leicht löslich. Concentrirtes, wässriges oder alkoholisches Kali verseifen das Cyanür nur äusserst träge; erst durch Schmelzen mit Kali wird es in die Carbonsäure übergeführt.

Monocyanpyrenpikrinsäure, $2C_{16}H_9(CN) + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ziegelrothe Nadeln; Schmp. 133—134° (aus alkoholischer Lösung). Sehr zersetzlich.

Pyrendicarbonsäure. Durch Schmelzen des Dicyanpyrens mit Kali (8).

Dicyanpyren, $C_{16}H_8(CN)_2$. Entsteht in geringen Mengen bei der Darstellung des Monocyanpyrens. — Körniges, schwer lösliches gelbes Pulver oder glänzende grünlich-weisse Blättchen.

Pyrensäure, $C_{15}H_8O_5$ =



Bildet sich bei fortgesetzter Oxydation von Pyren und von Pyrenchinon (1, 15, 2).

Darstellung. 50 Grm feingeriebenes Pyren werden mit 200 Grm. Kaliumbichromat, 250 Grm. englischer Schwefelsäure und 1250 Grm. Wasser vorsichtig erwärmt, bis die Reaction unter heftiger Kohlensäureentwicklung eintritt und dann, nachdem die Einwirkung ruhiger geworden, noch etwa 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis die Lösung rein grün geworden ist. Das durch Wasserzusatz gefällte Produkt, welches aus einem Gemenge von Pyrenchinon und Pyrensäure besteht, wird zunächst mit Wasser zur Entfernung des Chromalauns gewaschen und dann die Pyrensäure mittelst verdünnter Sodalösung unter häufigem Umschütteln bei einer 50° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur ausgezogen. Der aus Pyrenchinon bestehende Rückstand wird von neuem der Oxydation unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen, das Produkt wiederum mit Soda ausgezogen und so fort bis das jedes Mal zurückbleibende, in

kohlensaurem Natron unlösliche Chinon verschwunden ist. Die durch Säurezusatz zu den Sodaauszügen erhaltene rohe, schmutzig rothbraun bis eigelb gefärbte Pyrensäure (etwa 30 g des angewandten Pyrens) wird durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, wobei sie in ihr Anhydrid übergeht. Man krystallisirt das letztere wiederholt aus Eisessig um, löst es dann in Alkali und scheidet schliesslich durch Zusatz einer Mineralsäure die freie Pyrensäure in prächtig flimmernden, hellgelben Blättchen ab (2).

Durch Erhitzen auf 120° oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig verwandelt sich die Pyrensäure in ihr Anhydrid, $C_{15}H_6O_4$. In Alkohol ist die Säure sehr schwer, in siedendem Eisessig und Aceton leichter löslich; in concentrirter Schwefelsäure ist sie mit orangerother Farbe löslich, fällt aber auf Wasserzusatz wieder aus. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt; mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·43) bildet sich ein in glänzenden rothen Nädelchen krystallisirendes Produkt. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehen gut krystallisirende Derivate. Bei der Destillation mit Kalk wird Pyrensäure in Pyrenketon, $C_{12}H_8(CO)$, übergeführt. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu 1·1'-4-4'-Naphtalintetracarbonsäure (s. Bd. VII, pag. 559); daneben entsteht in geringen Mengen ein noch nicht näher untersuchter Körper (2).

Das Natriumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Natronlauge in goldgelben glänzenden Blättchen ausgeschieden. — $Ag_2 \cdot C_{13}H_6O(CO_2)_2$. Bernsteingelber, schleimiger Niederschlag, ballt sich beim Kochen zusammen. — $Ba \cdot C_{13}H_6O(CO_2)_2 + H_2O$. Aus Na-Salz durch $BaCl_2$. Voluminöser, ockergelber Niederschlag; bei 130° wasserfrei. — Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Cd, Sn-Salze bilden farbige Niederschläge (2).

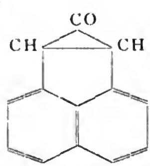
Pyrensäureanhydrid, $C_{13}H_6O{<}^{CO}_{CO}{>}O$. Bildet sich aus Pyrensäure durch Erhitzen auf 120°, sowie beim Umkrystallisiren derselben aus siedendem Eisessig. Kurze, glänzende, goldgelbe Prismen (aus Eisessig oder durch Sublimation) in Alkali langsam unter Bildung von pyrensauren Salzen löslich (2).

Pyrensäureïmid, $C_{13}H_6O{<}^{CO}_{CO}{>}NH$. Eine Lösung von Pyrensäure in Ammoniak scheidet in der Kälte bei kurzem Stehen, beim Erwärmen momentan flimmernde gelbe Blättchen von Pyrensäureïmid ab. In kalter Natronlauge ist es unlöslich.

Pyrensäurephenylhydrazin, $C_{12}H_6(C=N_2HC_6H_5){}^{COOH}_{COOH} + 2H_2O$. Aus pyrensaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin. — Messinggelbe, glänzende Blättchen, die bei 70—80° sich bräunen, bei 100° schwarz werden.

Silbersalz sehr unbeständig. — $Ba \cdot C_{21}H_{12}O_4N_2$. Braungelbe, leicht zersetzliche Flocken (2).

Pyrenketon, $C_{13}H_8O =$



Bildet sich neben Naphtalin bei der Destillation von Pyrensäure mit Kalkhydrat (2). — Goldgelbe, atlasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 142°. In den organischen Solventien äussert leicht, in Wasser wenig löslich. Mit Wasserdampf etwas flüchtig. Von Natriumbisulfitlösung wird es farblos aufgenommen; das dabei entstehende Additionsprodukt scheidet sich

nach einigem Stehen in dicken, glänzenden, weissen Säulen ab, aus denen durch Säuren das Keton regenerirt wird. Auch Phenylhydrazin liefert eine Verbindung. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt, ebenso fuchsinschweflige Säure nicht geröthet. In rauchender Salzsäure wird das Keton mit tiefpurpurrother Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder unverändert aus. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Naphtalsäure, peri-Naphtalindicarbonsäure, s. Bd. VII, pag. 557 (2).

Pyrenolin, $C_{19}H_{11}N$, entsteht, analog der SKRAUP'schen Chinolinsynthese, bei 2stündigem Kochen von 10 Grm. Amidopyrenchlorhydrat mit 4 Grm. Nitrobenzol, 40 Grm. Glycerin und 19 Grm. concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler (13). — Goldgelbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol); Schmp. 152—153°. In Alkohol-Aether, Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Zeigt in verdünnter Lösung prachtvoll grüne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; beim Erhitzen wird die Lösung dunkler und zeigt stark grüne Fluorescenz.

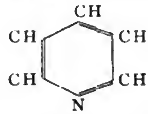
$C_{19}H_{11}N \cdot HCl$. Gelbrothe, mikroskopische Nädelchen. — $(C_{19}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Rother Niederschlag; Schmp. oberhalb 290°. — $C_{19}H_{11}N\,H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 120°). Blassrothe Nädelchen; Schmp. ca. 246°. — Pikrat, $C_{19}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Purpurrothe Nadeln. — Jodmethylat, $C_{19}H_{11}N \cdot CH_3J$. Dunkelrothe, mikroskopische Nadeln (aus Methyljodid enthaltendem Methylalkohol); Schmp. ca. 212°. BAURATH.

Pyridin und Derivate. *) ANDERSON (1) entdeckte im Jahre 1846 bei der Untersuchung des Bone-oil, des bei der trockenen Destillation der Knochen sich bildenden Oeles, eine Reihe neuer, stickstoffhaltiger Basen, für welche er zur Kennzeichnung ihrer Abstammung den Namen »Pyridinbasen« wählte und für deren erstes Glied er auf Grund der Zusammensetzung und der Dampfdichte die Formel C_5H_5N aufstellte. Ueber die Constitution dieser Base hat zuerst KÖRNER (2) eine bestimmte Ansicht ausgesprochen, indem er die KEKULÉ'sche Benzolformel auch auf das Pyridin anwandte. Die in einem offenen Briefe an CANNIZZARO (derselbe findet sich abgedruckt in dem Giornale dell' Accademia di Palermo, Jahrg. 1869, Bd. V) hierauf Bezug nehmende Stelle lautet:

L'isomérie, qui existe entre l'aniline et la picoline est complètement inexpliquée jusqu'ici. Qu'il me soit permis de représenter ici au moyen d'une for-

*) 1) ANDERSON, Transactions of the Royal Society of Edinburg 16, pag. 123 u. 463; 20, pag. 247; 21, pag. 219; vergl. Ann. chem. pharm. 60, pag. 93; 70, pag. 32; 80, pag. 44; 94, pag. 358; 105, pag. 335. 2) SCHULTZ, Chemie d. Steinkohlentheers 1886, 2. Aufl., pag. 427. 3) DEWAR, Chem. News 23, pag. 38; Jahresber. 1871, pag. 754. 4) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1879, pag. 747. 5) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 2062. 6) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2956; Ann. chem. pharm. 247, pag. 54. 7) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2341. 8) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 1921. 9) LIEBEN u. HAITINGER, Ber. 1883, pag. 1262; Monatsh. für Chem. 1883, pag. 339. 10) RIEDEL, Ber. 1883, pag. 1609. 11) BERNTHSEN, Ber. 1883, pag. 1802. 12) GRÄBE, Ber. 1884, pag. 1370. 13) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1512. 14) BEHRMANN, Ber. 1887, pag. 799. 15) FISCHER, Ber. 1884, pag. 1788. 16) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1881, pag. 1182. 17) THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen Bd. IV, pag. 332. 18) SKRAUP u. COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 436; vergl. auch SKRAUP, Monatsh. für Chem. 1880, pag. 800. 19) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1512. 20) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2967. 20a) LADENBURG, Privatmittheilung. 21) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 1985 u. Ber. 1880, pag. 65. 22) WEIDEL u. PICK, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 657. 23) WEIDEL u. CIAMICIAN, Ber. 1880, pag. 83. 24) LADENBURG u. ROTH, Ann. chem. pharm. 247, pag. 28. 25) LUNGE u. ROSENBERG, Ber. 1887, pag. 129. 26) K. E. SCHULZE, Ber. 1887, pag. 413. 27) MOHLER, Ber. 1888, pag. 1007. 28) ADOR u. BAYER, Ann. chem. pharm. 155, pag. 310. 29) LIEBIG u. WÖHLER,

mule une idée, que je m'avais faite sur la constitution de la pyridine et qui ne me paraît pas sans interêt. Voici cette formule:



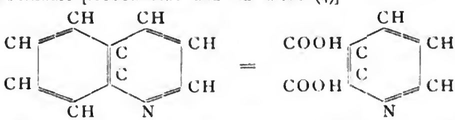
Non seulement cette manière de voir rend compte de la transformation de la naphtaline en pyridine, observée par M. PERKIN*) et de la préparation de cette base par déshydratation du nitrate d'amyle, réalisée par M. M. CHAPMAN et SMITH, mais elle explique aussi pourquoi cette série commence par un terme à cinq atomes de carbone.

KÖRNER fasst also das Pyridin als einen Benzolring auf, dessen eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.

Die Art der Veröffentlichung brachte es mit sich, dass diese Constitutionsformel nur in einem kleinen Gelehrtenkreise bekannt wurde; es ist daher nicht auffällig, wenn DEWAR (3), auf Grund eigener Forschung zu dem gleichen Resultat kommend, etwa 1 Jahr später dieselbe Formel nochmals aufstellte. Erst durch seine in den »Chem. News« erschienene Abhandlung ist die KÖRNER-DEWAR'sche Pyridinformel allgemein bekannt geworden.

Folgende Gründe sprechen u. à. für die Richtigkeit dieser Anschauung:

1. Aus dem Chinolin entsteht durch Zerstörung des Benzolkernes eine Pyridindicarbonsäure [HOOGEWERFF und VAN DORP (4)].



2. Das Pyridin (Pyridinjodmethylat) lässt sich durch Erhitzen in aromatische Kohlenwaserstoffe überführen [LADENBURG (5)].

3. Die Synthese des Piperidins aus Pentamethylendiamin [LADENBURG (6)] Grade diese Bildungsweise ist für die Constitution des Pyridins von grösster

*) Nach BUCHKA (Ber. 1889, pag. 826) beruht diese Beobachtung PERKIN's auf einem Irrthum.

Ann. chem. pharm. 59, pag. 298; 61, pag. 5. 30) HEINTZ u WISLICENUS, POGG. Ann. 105, pag. 577. 31) SCHIFF, Ann. chem. pharm. Suppl. 6, pag. 19. 31a) DÜRKOPF, Ber. 1887, pag. 444; Ber. 1888, pag. 2713; vergl. DÜRKOPF u. SCHLAUGK, Ber. 1888, pag. 832; DÜRKOPF u. GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 685. 31b) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 1; Ber. 1881, pag. 1637; Ber. 1882, pag. 2912; Ber. 1884, pag. 1512; vergl. auch JÄCKLE, Ann. chem. pharm. 246, pag. 34; ENGELMANN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 37; KRAFFT u. MAI, Ber. 1889, pag. 1757. 32) EPSTEIN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 1; Ber. 1886, Rf. pag. 18. 33) MICHAEL, Ber. 1885, pag. 2020. 34) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 35) STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 420; Ber. 1890 Rf., pag. 745. 36) LADENBURG, Ber. 1889, pag. 2584; vergl. MATZDORFF, Ber. 1890, pag. 2709; PRAUSNITZ, Ber. 1890, pag. 2725. 37) v. PECHMANN u. STOKES, Ber. 1885, pag. 2290; Ber. 1886, pag. 2694. 38) v. PECHMANN u. WELSH, Ber. 1884, pag. 2389. 39) BEHRMANN und HOFMANN, Ber. 1884, pag. 2681. 40) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 268; 29, pag. 65. 41) GUTHZEIT u. DRESSEL, Ber. 1889, pag. 1413; Ann. chem. pharm. 262, pag. 89. 42) LADENBURG, Ber. 1884, pag. 156 u. 388; Ber. 1889, pag. 2584; Ber. 1891, pag. 640. 43) HUBER, Ann. chem. pharm. 141, pag. 271; Ber. 1870, pag. 849.

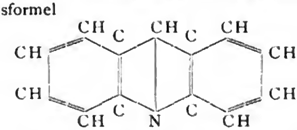
Bedeutung, weil sich daraus ersehen lässt, wie der sechsgliederige Ring des Pyridins aus der offenen Kette des Pentamethylendiamins entsteht.

$$CH_2{<}{CH_2 - CH_2 - NH_2 \atop CH_2 - CH_2 - NH_2}\,2HCl = CH_2{<}{CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - CH_2}{>}NH\cdot HCl + (NH_4)Cl.$$

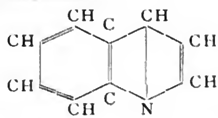
Da sich aber das Piperidin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (7) auf 300° oder mit Nitrobenzol (8) auf 250—260° in das um 6 Wasserstoffatome ärmere Pyridin überführen lässt, so muss auch dem Pyridin eine dem Piperidin entsprechende Constitution zukommen.

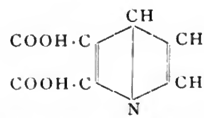
Lieben und Haitinger (9) modificirten auf Grund ihrer Untersuchungen über die Ammonchelidonsäure die Körner'sche Pyridinformel in der Weise, dass sie eine Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem in p-Stellung stehenden Kohlenstoffatom annehmen. Wenig später kam Riedel (10) in Folge seiner Arbeiten über Acridin zu demselben Resultate.

Aus dem Acridin, für welches Riedel, auch Bernthsen (11) und Gräbe (12) die Constitutionsformel



annehmen, entsteht durch Oxydation Acridinsäure bezw. β-Chinolincarbonsäure, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in Chinolin übergehen. Dem Chinolin bezw. dem daraus durch Oxydation entstehenden Pyridinderivat (Chinolinsäure) kamen demnach, molekulare Umlagerungen ausgeschlossen, die folgenden Constitutionsformeln zu.





Folgende Bildungsweisen von Pyridinderivaten werden noch zu Gunsten der Lieben-Haitinger'schen Formel geltend gemacht.

---

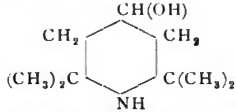
44) Weidel, Ann. chem. pharm. 165, pag. 328; Ber. 1879, pag. 2005. 45) Laiblin, Ber. 1877, pag. 2136; Ann. chem. pharm. 196, pag. 134. 46) Ramsay u. Dobbie, Journ. Chem. Soc. 35, pag. 189. 47) Hoogewerff u. van Dorp, Ann. chem. pharm. 214, pag. 84; Ber. 1879, pag. 158 u. 1287. 48) Hofmann, Ber. 1879, pag. 984. 49) Königs, Ber. 1879, pag. 2341. 50) Schotten, Ber. 1882, pag. 421. 51) Wischnegradsky, Ber. 1880, pag. 2316. 52) Ladenburg, Ber. 1884, pag. 775; Ber. 1886, pag. 439 u. 2578. 53) Hofmann, Ber. 1884, pag. 825. 54) Ladenburg, Ber. 1887, pag. 1649. 55) Stöhr, Ber. 1889, pag. 1126. 56) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 91, pag. 298; Jahresber. 1882, pag. 1080; vergl. auch Stöhr und Berend, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 415. 57) Stöhr, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 399. 58) Ahrens, Ber. 1888, pag. 827. 59) Jahns, Ber. 1885, pag. 2518; Ber. 1887, pag. 2840. 60) Liebermann, Ber. 1891, pag. 409. 61) v. Gerichten, Ber. 1880, pag. 1635; vergl. Wöhler, Ann. chem. pharm. 50, pag. 24; Anderson, Ann. chem. pharm. 86, pag. 196. 62) Weidel, Wien. Acad. Ber. 2 Abth. Juniheft u. Ber. 1879, pag. 410; vergl. Fürth, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 416; Ber. 1881, pag. 2251. 63) Wischnegradsky, Ber. 1879, pag. 1506. 64) Königs Studien über Alkaloide, München 1880. 65) Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 376, 397, 958; Ber. 1885, Rf. pag. 449. 66) v. Gerichten und Schrotter, Ann. chem. pharm. 210, pag. 397; 67) Hardy und Calmels, Compt. rend. 102, pag. 1562; Ber. 1886, Rf. pag. 703.

1. Die Synthese des γ-Phenyllutidindihydrodicarbonsäureesters (und analoger Verbindungen) aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigester (13).

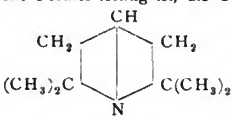
2. Die Entstehung des αα'-Dioxy-γ-pyridincarbonsäureamids (Citrazinamid) aus Ammoniak und Acetylcitronensäureester (14).

Mit dieser Auffassung ist nach E. Fischer (15) die Constitution der Acetonine und deren Entstehung aus den Alkaminen durch Austritt eines Moleküls Wasser nicht vereinbar; bestände die fragliche Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem in γ-Stellung stehenden Kohlenstoffatom, so würde auch die in γ-Stellung sich befindliche Hydroxylgruppe beim Uebergang der Alkamine in Acetonine mit dem Iminwasserstoffatom als Wasser austreten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die betreffende Hydroxylgruppe tritt mit einem Wasserstoffatom der Kohlenstoffkette aus, während die Imidgruppe erhalten bleibt.

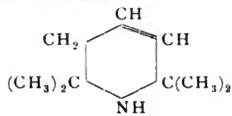
Dem z. B. aus dem Triacetonalkamin



durch Wasseraustritt, entstehenden Triacetonin müsste, wenn die Lieben-Haitinger'sche Auffassung richtig ist, die Constitution I, wenn die Körner-Dewar'sche Formel richtig ist, die Constitution II zukommen.



I



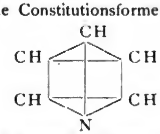
II

Der Versuch lehrt, dass die Wasserabspaltung im Sinne der Formel II verlaufen ist.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft lässt sich ein Urtheil über die Mehrberechtigung der einen oder der anderen Auffassung nicht fällen.

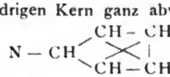
Einige Erscheinungen, namentlich die Uebergänge der α- und γ-Oxyverbindungen aus der Lactam- in die Lactimform deuten darauf hin, dass manchen Derivaten die eine, manchen die andere Anordnung der Atome zu Grunde liegt.

Ciamician und Dennstedt (16) haben auf Grund der von ihnen gefundenen Bildung des Monochlor- oder Monobrompyridins aus Pyrrolkalium und Chloroform bezw. Bromoform die folgende Constitutionsformel



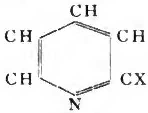
aufgestellt, die sie jedoch bald wieder verlassen haben.

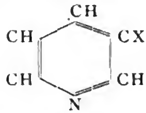
Eine von dem sechsgliedrigen Kern ganz abweichende Constitutionsformel

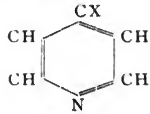


hat Thomsen (17) auf Grund der Verbrennungswärme des Pyridins aufgestellt; für diese Auffassung hat sich kein Anhänger gefunden.

Bei Zugrundelegung der KÖRNER'schen wie LIEBEN-HAITINGER'schen Formel kann ein Substituent X im Pyridinkern in Bezug auf das Stickstoffatom drei verschiedene Stellungen einnehmen, die als ortho-, meta-, para- oder wie es gewöhnlich geschieht, als α-, β-, γ-Stellung unterschieden werden.

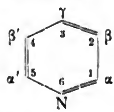






ortho = α- meta = β- para = γ-Derivat.

Bei Eintritt von zwei gleichartigen Substituenten sind 6, bei Eintritt zweier verschiedenartiger 10 Isomere möglich. Die Unterscheidung der einzelnen Isomeren geschieht durch Voranstellung der die einzelnen Stellungen bezeichnenden Buchstaben vor die Stammsubstanz nach dem folgenden Schema



Sind beispielsweise die beiden Substituenten Methylgruppen, so bezeichnet man die Verbindung, welche durch Eintritt der beiden Radicale in die dem Stickstoffatome benachbarten Stellungen (1:5) entsteht, als αα'-Dimethylpyridin; nehmen die genannten Gruppen die Stellung 1:4 ein, so bezeichnet man die Verbindung als αβ'-Dimethylpyridin etc.

Mit der Anzahl und der Verschiedenartigkeit der Substituenten wächst die Zahl der Isomeren ausserordentlich schnell; näheres findet sich bei den einzelnen Verbindungen.

Es bleibt jetzt noch zu zeigen, wie im Pyridinkern der Ort zu bestimmen ist, wo die Substitution stattgefunden hat. Soll beispielsweise die Constitution einer Pyridinbase ermittelt werden, so kann dieselbe durch vollständige Oxydation je nach der Anzahl der Seitenketten, in eine Pyridinmono-di-tri-tetra-pentacarbonsäure übergeführt werden. Da die theoretisch möglichen Pyridincarbonsäuren mit 1, 2, 3, 4, 5-Carboxylgruppen sämmtlich bekannt sind, so muss die entstehende Säure mit einer der genannten zu identificiren sein. Jede Carboxylgruppe entspricht einem im Kerne substituirten Alkoholradicale, dessen Stellung sich aus der Constitution der Säure ergiebt.

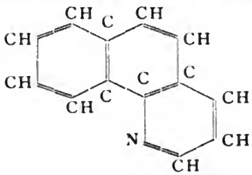
Ein Beispiel möge dies veranschaulichen: ein Parvolin, $C_9H_{13}N$, liefert bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, die Dipicolinsäure. Da für letztere die αα'-Stellung der Carboxylgruppen nachgewiesen ist, so folgt daraus, dass auch in der Base die Alkoholradicale die αα'-Stellung einnehmen. Das genannte Parvolin ist demnach als ein in αα'-Stellung dialkylirtes Pyridin aufzufassen.

Es bleiben jetzt noch die Gründe zu erörtern, weshalb für die α- die ortho-, für die β- die meta-, für die γ- die para-Stellung anzunehmen ist.

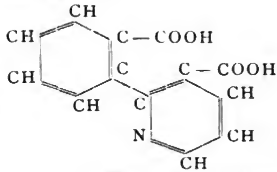
Die erste Methode der Ortsbestimmung von Pyridinabkömmlingen ist von SKRAUP und COBENZL (18) aufgefunden und auf experimentellem Wege durch Oxydation des α- und β-Phenylpyridins zu Picolin- und Nicotinsäure bewiesen.

Die Constitution des α- und β-Phenylpyridins, welche durch Oxydation aus dem α- bezw. β-Naphtochinolin erhalten werden, ergiebt sich aus ihrer syn-

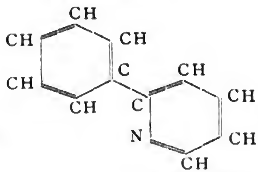
thetischen Bildungsweise. Die Constitution des α- bezw. β-Naphtochinolins (aus α- bezw. β-Naphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure) und der daraus entstehenden Pyridinderivate wird aus den folgenden Formeln ersichtlich:


α-Naphtochinolin

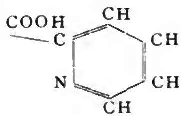
bildet bei der Oxydation

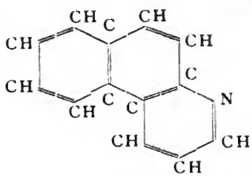

α-Phenylpyridindicarbonsäure

liefert bei der Destillation mit Kalk

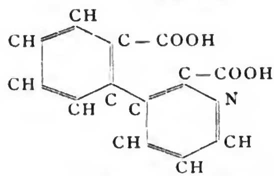

α-Phenylpyridin

bildet bei der Oxydation

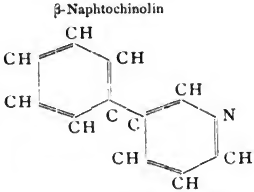

Picolinsäure


β-Naphtochinolin

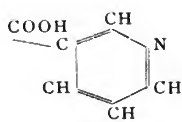
bildet bei der Oxydation


β-Phenylpyridindicarbonsäure

liefert bei der Destillation mit Kalk


β-Phenylpyridin

bildet bei der Oxydation


Nicotinsäure.

Da für die Picolinsäure die α-Stellung und für die Nicotinsäure die β-Stellung zum Stickstoff auf experimentellem Wege bewiesen ist, so bleibt für die Isonicotinsäure nur die γ-Stellung übrig. Das dritte, theoretisch noch mögliche Phenylpyridin wurde von HANTZSCH (19) dargestellt und lieferte, wie zu erwarten war, bei der Oxydation Isonicotinsäure.

Auf einem anderen Wege ist LADENBURG (20) zu demselben Resultate gekommen.

1. Von den 6 der Theorie nach möglichen Pyridindicarbonsäuren liefert nur eine, die Cinchomeronsäure, beim Erhitzen 2 Monocarbonsäuren, Isonicotinsäure und Nicotinsäure, während die andern nur 1 Monocarbonsäure resp. Pyridin selbst erzeugen. Daraus folgt, dass der Cinchomeronsäure weder die Constitution

αα' noch ββ' zukommen kann. Aber auch die Stellung αβ ist ausgeschlossen, da diese der Chinolinsäure angehört, welche beim Erhitzen Nicotinsäure erzeugt; ebenso verhält sich die αβ'-Säure, die Isocinchomeronsäure. Für die Cinchomeronsäure bleiben demnach nur die Stellungen αγ und βγ übrig und daraus folgt, dass entweder die Nicotinsäure oder Isonicotinsäure das Carboxyl in γ-Stellung enthalten muss. Der Nicotinsäure kann aber, ihrer Entstehung aus Chinolinsäure halber, nur die α- oder β-Stellung zukommen; daraus folgt für die Isonicotinsäure die γ-Stellung. Nun lässt sich die Cinchomeronsäure durch Natriumamalgam in Cinchonsäure, $C_7H_6O_5$, und diese durch trockene Destillation in Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, überführen. Die diesem Anhydrid entsprechende Säure muss aber die beiden Carboxyle benachbart enthalten, da sie aus α-Dichlorpropionsäure dargestellt werden kann. Dasselbe gilt wohl auch von der Cinchonsäure und der Cinchomeronsäure. Es hat daher die zweite aus der letzteren beim Erhitzen entstehenden Säure, die Nicotinsäure, die β-Stellung und daher bleibt für die Picolinsäure nur die α-Stellung.

2. Aus den beiden Chinolinen (Chinolin und Isochinolin) entstehen durch Oxydation 2 Pyridindicarbonsäuren, Chinolinsäure und Cinchomeronsäure, welche beide beim Erhitzen Nicotinsäure liefern; daraus folgt, dass diese das Carboxyl in β-Stellung enthalten muss. Die γ-Säure kann der Theorie nach nur aus zwei Dicarbonsäuren (Lutidinsäure und Cinchomeronsäure) entstehen, was für die Isonicotinsäure beobachtet ist, während Nicotinsäure aus 4 Säuren und Picolinsäure fast gar nicht erhalten wurde. Daraus folgt die γ-Stellung für die Isonicotinsäure und die α-Stellung für die Picolinsäure (20a).

Gewinnung der Pyridinbasen aus dem Knochen- und Steinkohlentheer.

Die Hauptquelle für die Gewinnung der Pyridinbasen ist der Knochen- und Steinkohlentheer, welche sich neben anderen Destillationsprodukten bei der Verkohlung der Knochen und Verkokung der Steinkohlen bilden.

Gewinnung aus dem Knochentheer. Der rohe Knochentheer ist ein schweres, braunes, sehr unangenehm riechendes Oel, welches nach der Trennung von den wässrigen Antheilen der mehrfachen Destillation unterworfen wird. Das übergehende Oel, welches Knochen-, Thier-, Franzosen- oder auch Dippel-sches Oel genannt wird, ist eine fast schwarze, grünlich schillernde Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·970. Dasselbe enthält eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Körper, welche zum Theil von grossem theoretischem Interesse sind, weil sich durch sie die Bildung des Pyridins und seiner Homologen verfolgen lässt (s. w. unten). Es sind im Thieröl bislang nachgewiesen:

a) an Basen: primäre Amine der Fettreihe, Anilin, Pyridin und Chinolin sowie deren Homologe.

b) an nicht basischen Verbindungen. Nitrile der Fettsäuren, Pyrrol und dessen Homologe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphtalin, Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}, Phenol.

Weidel (21), der grössere Mengen Knochenöl auf Pyridinbasen verarbeitet hat, macht über die Abscheidung der basischen Bestandtheile aus demselben und über die Trennung von einander folgende Angaben:

Das Thieröl wird zunächst der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 90 bis 120°, zwischen 120—200°, zwischen 200—250° übergehende Oel besonders aufgefangen. Die im Fractionsgefässe zurückbleibende, pechartige Masse wird in kleinen Antheilen weiter bis zur Verkohlung erhitzt. Während der Destillation entweichen grosse Mengen von Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat, welche leicht die Kühlröhren verstopfen. Dem so

gereinigten, nur noch schwach lichtgelb gefärbten Destillate werden die basischen Bestandtheile durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) entzogen. Die schwefelsaure Lösung wird durch Abheben von dem Knochenöl getrennt und rasch zu einem Syrup eingedampft, um die Pyrrolverbindungen, welche trotz ihrer schwach basischen Eigenschaften in Lösung gegangen sind, zu verflüchtigen oder zu verharzen. Von dem sich gleichzeitig in grösseren Mengen abscheidenden Ammoniumsulfat lassen sich die leichter löslichen Sulfate der Pyridinbasen durch Abgiessen trennen. Das so gereinigte Salz wird durch Natronlauge zersetzt und das sich abscheidende, dunkel gefärbte Oel nach dem Trocknen über festem Natronhydrat destillirt. Das übergehende Basengemisch enthält noch beträchtliche Mengen von Pyrrolverbindungen, welche sich nur durch anhaltendes Kochen mit überschüssiger Salzsäure verflüchtigen lassen. Die aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge wieder frei gemachten Basen werden mit concentrirter Salpetersäure (1) oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (22) behandelt, um das noch beigemengte Anilin zu zerstören; die sehr beständigen Pyridinbasen werden durch diese Oxydationsmittel nicht oder nur wenig angegriffen. Das aus der sauren Lösung durch Natronlauge abgeschiedene Basengemisch wird mit Wasserdampf übergetrieben und über festem Kalihydrat getrocknet.

Gewinnung aus dem Steinkohlentheer. Bei der Destillation des Steinkohlentheers, welcher die Hauptquelle für die Gewinnung des Pyridins und dessen Homologen bildet, gehen die Pyridinbasen mit dem sogen. Leichtöl (Benzol, Toluol, Xylol) über, welches zu seiner Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Diese Reinigungssäure, welche alle Basen des Steinkohlentheers enthält, lässt sich durch Wasserdampf von allen mit in Lösung gegangenen, nicht basischen Bestandtheilen (Kohlenwasserstoffe etc.) befreien. Die saure Lösug wird mit Natronlauge zersetzt und das abgeschiedene Basengemisch mit Wasserdampf übergetrieben. Andere Verunreinigungen, wie Pyrrol und Anilin, lassen sich in der oben beim Knochentheer näher beschriebenen Weise entfernen.

Erklärung der Entstehung des Pyridins und seiner Homologen bei der trocknen Destillation der Knochen bezw. Steinkohlen.

Die Entstehung der Pyridinbasen bei der trocknen Destillation der Knochen ist auf eine Condensation der Zersetzungsprodukte des Fettes mit den aus der Leim- und Knorpelsubstanz sich bildenden Ammoniakderivaten zurückzuführen.

Weidel und Ciamician (23) haben nämlich durch Versuche festgestellt, dass fettfreier Leim (Gelatine) beim Erhitzen für sich nur Ammoniak, Methylamin sowie pyrrolartige Verbindungen liefert, und dass durch Einwirkung von Ammoniak auf freie Fettsäuren in der Rothglühhitze nur Nitrile und fettsaure Ammoniumsalze gebildet werden. Diese Versuche lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das Fett beim Erhitzen zunächst in Glycerin bezw. Acroleïn und in freie Fettsäuren zerfällt. Letztere verbinden sich mit dem aus dem Leim stammenden Ammoniak und gehen unter Wasserabspaltung in Säureamide bezw. Nitrile über. Die Bildung der Pyridinbasen aus den erwähnten Zersetzungsprodukten lässt sich in folgender Weise erklären.

Das bei der trocknen Destillation des Fettes sich bildende Acroleïn, oder ein aus diesem entstandener Aldehyd mit höherem Kohlenstoffgehalt vereinigt sich mit Ammoniak zu dem entsprechenden Aldehydammoniak, der unter Wasseraustritt in eine Pyridinbase übergeht.

Die Anwesenheit des Pyridins und dessen Homologen im Steinkohlentheer lässt auf das Vorhandensein thierischer Ueberreste in den Steinkohlen schliessen; diese geben bei der trocknen Destillation die oben genannten Zersetzungsprodukte, welche alsdann ihrerseits die Bildung der Pyridinbasen veranlassen.

Isolirung der einzelnen Pyridinbasen. In der oben beschriebenen Weise (vergl. pag. 450) hat Weidel (21) aus 1400 Kgrm. Knochentheer, 18·5 Liter trockne Pyridinbasen vom Siedep. 90—250° abgeschieden und durch eiue systematische Untersuchung des Basengemisches den Grund zu der heutigen Pyridin-

chemie gelegt. Er hat mit bewunderungswürdiger Geduld durch oftmalige Destillation (20 und mehr Mal) das Basengemisch in Antheile von 5 zu 5° zerlegt und durch Oxydation der einzelnen Fractionen den sicheren Beweis für die Existenz isomerer Pyridinbasen erbracht. Auch die Reindarstellung der einzelnen isomeren Verbindungen hat WEIDEL mit Hilfe der Platindoppelsalze, wenn auch nur mit theilweisem Erfolg, durchzuführen versucht. Glücklicher waren in dieser Beziehung LADENBURG und ROTH (24), denen die Isolirung einer Anzahl isomerer Basen nach gleichfalls oft wiederholter, fractionirter Destillation auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Quecksilberdoppelsalze gelungen ist. Später haben LUNGE und ROSENBERG (25), K. E. SCHULZE (26), MOHLER (27) diese Arbeiten, zum Theil aber mit dem gleichen Resultat, wiederholt.

Eingehendere Angaben über die Trennung der einzelnen Isomeren finden sich bei den betreffenden Pyridinbasen.

a) Allgemein anwendbare, synthetische Methoden zur Darstellung von Pyridinderivaten.

1. Erhitzen von Aldehydammoniaken mit Aldehyden und Ketonen.

ADOR und BAYER (28) haben, anknüpfend an die Arbeiten von LIEBIG und WÖHLER (29), von HEINTZ und WISLICENUS (30), besonders von SCHIFF (31), die ersten Pyridinbasen, β-Picolin bezw. α-Methyl-β'-äthylpyridin durch Erhitzen von Acroleïn- bezw. Acetaldehydammoniak in grösserer Menge und in chemischer Reinheit dargestellt. DÜRKOPF (31a) zeigte, dass diese Reaction glatt verläuft, wenn ein Theil des Aldehydammoniaks durch Aldehyde bez. Ketone ersetzt wird, entsprechend den folgenden Gleichungen:

$$CH_3\cdot CHO\cdot NH_3 + 3\,CH_3\cdot CHO = \underset{\alpha\text{-Methyl-}\beta'\text{-äthylpyridin.}}{C_8H_{11}N} + 4\,H_2O$$

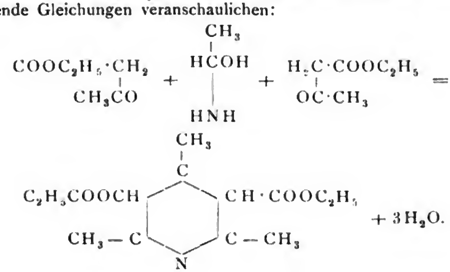
$$3\,CH_3\cdot CHO\cdot NH_3 + 6\,{}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>\!CO = \underset{\text{sym. Trimethylpyridin}}{2\,C_8H_{11}N} + \underset{\text{sym. Trimethylpiperidin.}}{C_8H_{17}N} + 9\,H_2O$$

(vergl. auch COMBES, Bull. soc. chim. (3) 1, pag. 14. Ber. 1889 Ref., pag. 326.

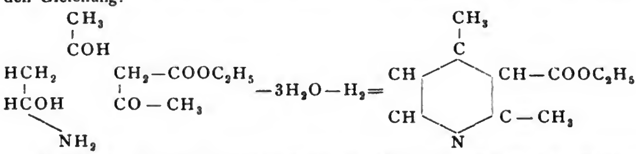
2. Condensation von Acetessigester (2 Mol.) mit Ammoniak (1 Mol.) und Aldehyden (1 Mol.)

Diese Synthese, welche von HANTZSCH (31b) aufgefunden ist, hat zur Herstellung einer grossen Anzahl von Pyridinderivaten geführt.

Die Synthese des Trimethylpyridins aus Aldehydammoniak und Acetessigester bezw. aus den zunächst entstehenden Zwischenprodukten lässt sich z. B. durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Dieses Zwischenprodukt, der Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester, wird durch Oxydation mittelst salpetriger Säure in den Aethylester der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Collidindicarbonsäure übergeführt, deren Kaliumsalz bei der Destillation mit Kalk in symmetrisches Trimethylpyridin und Kohlensäure zerfällt. Durch eingehende Untersuchungen haben HANTZSCH (31b) und EPSTEIN (32) den sicheren Nachweis gebracht, dass den bei dieser Condensation entstehenden Pyridinbasen eine symmetrische Struktur zukommt, und dass die aus dem Acetessigester stammenden Methylgruppen die $\alpha\alpha'$-Stellung, bezw. das aus dem Aldehyd stammende Radical die γ-Stellung einnehmen müssen. Wird bei diesem Verfahren 1 Mol. Acetessigester durch Aldehyd ersetzt, so entstehen, wie MICHAEL (33) nachweisen konnte, echte Pyridinderivate; die Reaction verläuft alsdann im Sinne der folgenden Gleichung:



3. Erhitzen der Pyridinjodalkylate auf 290—300°. Dieses Verfahren, welches von LADENBURG (20) aufgefunden wurde, hat die Herstellung und Untersuchung einer grossen Anzahl von α- und γ-Homologen des Pyridins ermöglicht.

Die Reaction besteht in einer Umlagerung der Pyridinjodalkylate in die jodwasserstoffsauren Salze der alkylirten Pyridinbasen:

$$C_5H_5N \cdot CH_3J = C_5H_4N \cdot CH_3 \cdot HJ.$$

4. Erhitzen von Pyridinbasen der α-Reihe mit Aldehyden (34) und Ketonen (35) auf 250—260°.

Dieses Verfahren, welches LADENBURG (34) zuerst zur Darstellung des α-Allylpyridins anwandte, führt zur Gewinnung von Dehydropyridinbasen.

Die Reaction verläuft im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$C_5H_4N - CH_3 + CH_3 \cdot CHO = \underset{\alpha\text{-Allylpyridin.}}{C_5H_4N - CH = CH \cdot CH_3} + H_2O$$

$$C_5H_4N - CH_3 + CO{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \underset{\alpha\text{-Isobutylenpyridin.}}{C_5H_4N - CH = C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} + H_2O$$

5. Erhitzen von Pyridinbasen der α-Reihe mit Aldehyden und Wasser.

Auch diese Reaction ist von LADENBURG (36) aufgefunden und führt zur Gewinnung von oxalkylirten Pyridinen, welche wegen ihrer nahen Beziehung zum Tropin von besonderem Interesse sind:

$$C_5H_4N - CH_3 + CH_3 \cdot CHO = C_5H_4N - CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

6. Synthesen von Pyridinderivaten mit beschränkter Anwendbarkeit.

Hierher sind zu zählen die Synthesen:

des Glutazins ($\alpha\alpha'$-Dioxy-γ-amidopyridin) von v. PECHMANN u. STOKES (37);
der α-Oxynicotinsäure von v. PECHMANN und WELSH (38);
der $\alpha\alpha'$-Dioxyisonicotinsäure von BEHRMANN und HOFMANN (39);
der Dioxypicolinsäure von OST (40);
der α-Aethoxy-α'-oxypyridin-$\beta\beta'$-dicarbonestersäure von GUTHZEIT und DRESSEL (41)

und andere.

Synthesen zur Darstellung von Piperidinderivaten.

LADENBURG (42) hat im Jahre 1884 ein Verfahren veröffentlicht, nach welchem sich die Basen und Säuren der Pyridinreihe mit grosser Leichtigkeit in die entsprechenden Piperidinderivate überführen lassen. Die Reduction wird durch Natrium in heisser, absolut alkoholischer Lösung ausgeführt. Auf diesem Wege ist LADENBURG die Synthese von zwei Alkaloïden, nämlich des Piperidins und des Coniins gelungen. — Gleichzeitig wird daraus ersichtlich, in welch' naher Beziehung die Pyridinbasen zu den Alkaloïden stehen und weshalb das Studium des Pyridins und seiner Homologen von so grossem, wissenschaftlichem Interesse ist.

Die erste Thatsache, welche auf eine nahe Verwandtschaft der Alkaloïde mit den Pyridinbasen hinwies, wurde von HUBER (43) im Jahre 1867 aufgefunden. Derselbe erhielt bei der Oxydation des Nicotins durch Chromsäure eine Säure, die sogen. Nicotinsäure, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin lieferte. Diese Entdeckung wurde von WEIDEL (44) anfänglich in Zweifel gezogen, später aber von ihm und LAIBLIN (45) bestätigt.

Fast gleichzeitig mit DOBBIE und RAMSAY (46) haben HOOGEWERFF und VAN DORP (47) die Chinabasen (Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin) durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in eine Pyridintricarbonsäure (α-β-γ) übergeführt und dadurch den Nachweis erbracht, dass diese Alkaloïde als Pyridinderivate aufzufassen sind; auch das Papaverin liefert bei Anwendung des gleichen Oxydationsmittels diese Carbonsäure (65).

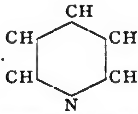
Das Piperidin musste auf Grund der Arbeiten von HOFMANN (48), KÖNIGS (49), SCHOTTEN (50) als ein hexahydrirtes Pyridin aufgefasst werden, eine Ansicht, welche durch die von LADENBURG (42) ausgeführte Synthese bestätigt wurde.

Für das Coniin hat WISCHNEGRADSKY (51) durch Oxydation den Zusammenhang mit der Pyridinreihe nachgewiesen. Die Constitution dieses Alkaloïds (= α-Propylpiperidin) wurde aber erst durch die Arbeiten von LADENBURG (52) und HOFMANN (53) ermittelt und durch die von dem ersteren (52) ausgeführte Synthese aus α-Allylpyridin aufs glänzendste bewiesen. Durch die Arbeiten von LADENBURG (54), welcher das Norhydrotropidin, ein Spaltungsprodukt des Tropins, in α-Aethylpyridin überführen konnte, ist damit auch die Zugehörigkeit des Atropins, des Tropasäureesters des Tropins, zu der Pyridinreihe bestätigt.

Auch das Ecgonin (55), ein Spaltungsprodukt des Cocaïns, das Brucin (56) und Strychnin müssen als Pyridinderivate aufgefasst werden, da dieselben bei der Destillation mit Kalk und Zinkstaub bezw. mit Kalk α-Aethylpyridin bezw. β-Picolin und β-Aethylpyridin liefern. Ebenso muss das Sparteïn zu der Pyridinreihe gehören, da es, wie AHRENS (58) gezeigt hat, bei der trocknen Destillation mit Kalk oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr Pyridin und γ-Picolin liefert. Ferner sei noch erwähnt, dass das Trigonellin (59) mit dem Nicotinsäuremethylbetaïn identisch ist und dass es LIEBERMANN (60) gelungen ist, das Hygrin in eine Piperidinmonocarbonsäure überzuführen. Auch das Cotarnin (61), ein Spaltungsprodukt des Narcotins, liefert bei der Oxydation ein Derivat der Cinchomeronsäure, die sogen. Apophyllensäure, während aus dem Berberin (62) unter denselben Bedingungen α-Carbocinchomeronsäure entsteht. Endlich müssen auch das Morphin (66) und das Pilocarpin (67) auf Grund ihrer Zersetzungsprodukte (Pyridin bezw. Pyridinmilchsäure) als Pyridinderivate aufgefasst werden.

Diese Uebersicht, welche den Zusammenhang einer Anzahl natürlich vorkommender Pflanzenbasen mit dem Pyridin hervorhebt, bestätigt in vollem Maasse die Vermuthung WISCHNEGRADSKY's (63), dass viele, vielleicht aber auch alle Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen mehr oder weniger zusammengesetzte Derivate zweier besonderen (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden. KÖNIGS (64), welcher diesen Gedankengang des russischen Forschers in seinen »Studien über Alkaloïde« weiter verfolgte, kommt am Schlusse seiner Untersuchung zu dem Resultate, dass als »Alkaloïde« nur diejenigen in den Pflanzen vorkommenden, organischen Basen zu bezeichnen sind, welche als Pyridinderivate aufzufassen sind.

Pyridin,*) C_5H_5N·



, ist das erste Glied dieser grossen Reihe und besitzt als Muttersubstanz so unendlich vieler wichtiger Verbindungen, namentlich der Alkaloïde, ein hervorragendes Interesse. Dasselbe wurde wie eine Anzahl seiner Homologen im Jahre 1851 von ANDERSON (1) im Knochenöl aufgefunden.

Vorkommen. Das Pyridin findet sich ausserdem noch im Steinkohlentheer (2, 3), im Braunkohlentheer (4), im rohen Ammoniakwasser (5), in den Destillationsprodukten der bituminösen Schiefer (6), des irischen Torfes (7), in den Zersetzungsprodukten der meisten Alkaloïde (vergl. pag. 454), sowie im käuflichen Amylalkohol (8, 9).

Bildungsweisen des Pyridins. Eine grosse Anzahl von Pyridinderivaten lässt sich durch Abbau oder durch Ersetzung der substituirten Gruppen durch Wasserstoff in Pyridin überführen. Besonders gut eignen sich dazu die Pyridincarbonsäuren, welche beim Erhitzen für sich oder bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze in Pyridin und Kohlensäure zerfallen (s. diese); auch die Oxypyridine sowie die Oxypyridincarbonsäuren lassen sich durch Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin überführen (10—17). Die gleiche Umwandlung erleiden Monobrompyridin bezw. γ-Chlorpyridin durch Reduction mit Zink und Salzsäure

*) 1) ANDERSON, Ann. chem. pharm. 80, pag. 44. 2) THENIUS, Inaug. Diss. Göttingen 1861. Jahresber. 1861, pag. 500. 3) GOLDSCHMIDT und CONSTAM, Ber. 1883, pag. 2976. 4) ROSENTHAL, Chemik. Ztg. XIV, pag. 870; Ber. 1890, Rf. pag. 701. 5) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 271. 6) WILLIAMS, Chem. Soc. Journ. 7, pag. 27; Jahresber. 1854, pag. 495. 7) CHURCH u. OWEN, Phil. Mag. (4) 20, pag. 110; Jahresber. 1860, pag. 359. 8) HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 688. 9) v. ASBOTH, Chemik. Ztg. XIII, pag. 871; Ber. 1889, Rf. pag. 692. 10) WEIDEL u. HAZURA, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 770. 11) FISCHER u. RENOUF, Ber. 1884, pag. 764. 12) LIEBEN u. HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 339. 13) KÖNIGS u. GEIGY, Ber. 1884, pag. 1837. 14) STOKES u. v. PECHMANN, Ber. 1886, pag. 2703. 15) v. PECHMANN u. WELSH, Ber. 1884, pag. 2391. 16) LIEBEN u. HAITINGER, Ber. 1883, pag. 1261 u. 1263. 17) LIEBEN u. HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 273. 18) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1882, pag. 1180. 19) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 1885, pag. 724. 20) HAITINGER und LIEBEN, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 279; Ber. 1885, Rf. pag. 382. 21) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2341. 22) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 1921. 23) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2343. 24) CHAPMAN u. SMITH, Ann. Chem. pharm. Suppl. 6, pag. 329. 25) MONARI, Jahresber. 1884, pag. 924. 26) KRIPPENDORF, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 153. 27) RAMSAY, Ber. 1877, pag. 736. 28) LJUBAWIN, Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1885; 1, pag. 250; Ber. 1885, Rf. pag. 431. 29) PERKIN, Ann. chem. pharm. 137, pag. 365. 30) BUCHKA,

(18, 19), bezw. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (20). Auch das Piperidin lässt sich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° (21) oder mit Nitrobenzol auf 250—260° (22) in Pyridin überführen.

Synthesen des Pyridins. Das Pyridin ist auf synthetischem Wege bislang stets in so geringen Mengen erhalten, dass eine eingehendere Untersuchung der synthetischen Base hat nicht vorgenommen werden können.

Es bildet sich spurenweise beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleiglätte, welche auf 400—500° erhitzt ist (23), beim Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid (24), durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkoholdämpfe in der Rothglühhitze (25). Nach Ramsay (27) soll sich Pyridin beim Hindurchleiten von Acetylen und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr bilden; diese Beobachtung muss jedenfalls sehr in Frage gezogen werden, da Ljubawin (28) bei der Wiederholung dieses Versuches kein Pyridin nachzuweisen vermochte. Die von Perkin (29) bei der Reduction des Amidoazonaphtalins beobachtete Bildung von Pyridin beruht nach Buchka (30) auf einem Irrthum.

Pyridin entsteht ferner in geringen Mengen als Nebenprodukt beim Erhitzen von alkoholischem Aldehydammoniak (31) sowie bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat (32).

Als eine indirekte Synthese des Pyridins, durch welche aber der Zusammenhang zwischen der Pyridin- und der Pyrrolreihe aufgeklärt wird und deshalb von besonderem theoretischem Interesse ist, muss die Ueberführung des Pyrrols durch Erhitzen mit Kaliumalkoholat und Methylenjodid in Pyridin angesehen werden (33). Schon früher war es Ciamician und Dennstedt (18, 34), Ciamician und Silber (19) gelungen, Pyrrolkalium durch Einwirkung von Chloroform (18, 19, 34), von Kohlenstofftetrachlorid, Chloral, Trichloressigsäureester (18), von Bromoform (18, 19, 34), in β-Monochlor- bezw. β-Monobrompyridin überzuführen.

Vollkommen reines Pyridin wird am bequemsten und vortheilhaftesten aus der käuflichen, noch durch Picolin verunreinigten Base gewonnen. Die begleitenden höheren Homologen lassen sich durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Chromsäure, oder durch Ueberführung des Basengemisches in das Quecksilber- bezw. Ferrocyanidsalz entfernen. Ladenburg (35) versetzt eine Lösung von 20 Grm. Pyridin (Fraction 114—118) in 100 Grm. 10proc. Salzsäure mit einer heissen Lösung von 135 Grm. Quecksilberchlorid in einem Liter Wasser. Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln ab und

Ber. 1889, pag. 826. 31) Schiff, Ann. chem. pharm. Suppl. 6, pag. 19. 32) Storch, Ber. 1886, pag. 2458. 33) Dennstedt u. Zimmermann, Ber. 1885, pag. 3317. 34) Ciamician u. Dennstedt, Ber. 1881, pag. 1153. 35) Ladenburg, Ann. chem. pharm. 247, pag. 5. 36) Mohler, Ber. 1888, pag. 1015. 37) Anderson, Ann. chem. pharm. 105, pag. 336. 38) Schiff, Ber. 1886, pag. 560. 39) Richard, Bull. soc. chim. (2) 32, pag. 486. 40) Ramsay, Chem. soc. Journ. 35, pag. 436; Jahresber. 1879, pag. 46. 41) Ramsay, Phil. Mag. (5) 4, pag. 24; Ber. 1877, pag. 736. 42) Vohl u. Eulenberg, Archiv Pharm. 147, pag. 130. 43) D. Patent, Ber. 1889, Rf. pag. 852. 44) Fritsche, Jahresber. 1868, pag. 402. 45) Ladenburg, Ber. 1884, pag. 156; Ann. chem. pharm. 247, pag. 51. 46) Königs, Ber. 1881, pag. 1857. 47) Roth, Ber. 1886, pag. 360. 48) Hofmann, Ber. 1884, pag. 1908. 49) Thoms, Pharm. Centralhalle 29, pag. 317; Ber. 1888, Rf. pag. 665. 50) Königs u. Geigy, Ber. 1884, pag. 594, Anm. 51) Schulze, Ber. 1887, pag. 3391. 52) Oechsner de Coninck, Compt. rend. soc. de biolog. 1887, pag. 755; Ber. 1888, Rf. pag. 410. 53) Liebermann u. Paal, Ber. 1883, pag. 531. 54) Jörgensen, Journ. f. pr. Chem. (2) 33, pag. 504. 55) Jörgensen, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 478. 56) Königs u. Geigy, Ber. 1884, pag. 594. 57) Lang, Ber. 1888, pag. 1578. 58) Monari, Rev. chim. med. farm II, pag. 190, Jahresber. 1884, pag. 629. 59) Groos, Archiv Pharm. 228,

wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten; dasselbe wird durch Natronlauge zerlegt und die Base durch Destillation abgeschieden.

MOHLER (36) versetzt 200 Cbcm. Rohbase mit 400 Cbcm. concentrirter Salzsäure und 1000 Cbcm. 30proc. Ferrocyankaliumlösung. Der sich abscheidende, körnige, gelbe Niederschlag wird zur Entfernung des leicht löslichen α-Picolindoppelsalzes mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch Natronlauge zerlegt.

Das Pyridin ist ein farbloses, luftbeständiges, widerlich riechendes Oel, welches bei 116·7° (37), bei 115° (2), bei 116—116·2° unter einem Druck von 759·5 Millim. (38), bei 115° (39), bei 117° (40), bei 114° (35) (114·8 corr.) siedet. Das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·9858 (ANDERSON), 0·9802 (RICHARD), 1·0033 (bezogen auf Wasser von + 4°) (LADENBURG).

Das Pyridin ist eine starke Base, welche in Wasser, Alkohol, Aether etc. leicht löslich ist und innerlich genommen giftig und schlaferregend wirkt (41, 42). Die Pyridinbasen, welche mit Holzgeist vermischt, bislang nur zur Denaturirung des Alkohols dienten, lassen sich durch Erhitzen mit Benzoësäure und Rosanilin auf 130—140° in violette Farbstoffe überführen (43).

Das Pyridin bildet mit Wasser eine molekulare Verbindung von der Formel $C_5H_5N + 3H_2O$, welche bei 92—93° constant siedet und den intensiven Geruch des Pyridins besitzt; dieses Hydrat wird durch Aetzkali in seine Componenten zerlegt, und ist nach GOLDSCHMIDT und CONSTAM (3) mit dem sogen. Cespitin identisch, welches CHURCH und OWEN (7) in den Destillationsprodukten des irischen Torfes und FRITSCHE (44) im rohen Steinkohlentheertoluol entdeckt zu haben glaubten. Reines Pyridin wird von den üblichen Oxydationsmitteln wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, concentrirte Salpetersäure nicht angegriffen; beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 300° entsteht Pentan und Ammoniak.

Durch Reduction mit Natrium in heisser, alkoholischer Lösung (45) oder weit weniger gut mit Zink und Salzsäure (46) wird es in die Hydrobase, in Piperidin übergeführt. Durch Einwirkung von metallischem Natrium verwandelt es sich in γ-Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, Dipiriden, $C_{10}H_{10}N_2$, und Isonicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Das Pyridin bildet beim Hindurchleiten durch glühende Röhren Dipyridyl (47) und vereinigt sich mit den Halogenen und Halogenalkylen zunächst zu Additionsprodukten.

---

pag. 73; Ber. 1890, Rf. pag. 205. 60) LACHOWICZ u. BANDROWSKI, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 510; Ber. 1888, Rf. pag. 662. 61) JÖRGENSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 33, pag. 429. 62) HARDEN, Journ. chem. Soc. 51, pag. 47. 63) COMEY u. SMITH, Am. chem. Journ. 10, pag. 294; Ber. 1888, pag. 893. 64) GARDNER, Ber. 1890, pag. 1587. 65) PELLIZZARI, Ann. chem. pharm. 248, pag. 150. 66) DITTMAR, Ber. 1885, pag. 1612. 67) DAFERT, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 496. 68) HOFMANN, Ber. 1879, pag. 988. 69) GRIMAUX, Compt. rend. 95, pag. 85; Jahresber. 1882, pag. 1072; Ber. 1882, pag. 2255; Bull. soc. chim. 38, pag. 124; Ber. 1882, pag. 2372. 70) ANDERSON, Ann. chem. pharm. 94, pag. 358. 71) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 1498. 72) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 1410 u. 2059. 73) LANGE, Ber. 1885, pag. 3436. 74) OSTERMEYER, Ber. 1885, pag. 591. 75) BALLY, Ber. 1888, pag. 1774. 76) DAVIDSON, Ann. chem. pharm. 121, pag. 254. 77) SCHRADER, Inaug.-Dissert. Kiel 1884. 78) COPPOLA, Gazz. chim. 15, pag. 331. 78a) LOCHERT, Bull. soc. chim. (3) 3, pag. 858; Ber. 1890, Rf. pag. 592. 79) LELLMANN u. PEKRUN, Ann. chem. pharm. 259, pag. 52. 80) BAMBERGER, Ber. 1887, pag. 3344. 81) v. GERICHTEN, Ber. 1882, pag. 1251 82) KRÜGER, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 271. Ber. 1890, pag. 2608. 83) JAHNS, Ber. 1887, pag. 2841. 84) HANTZSCH, Ber. 1889, pag. 2834. 85) HAITINGER u. LIEBEN, Ber. 1885, pag. 930. 86) KÖNIGS u. GEIGY, Ber. 1884, pag. 592

Das Pyridin und seine Homologen erkennt man an dem stechenden, an Isonitrile und Senföle erinnernden Geruch, welcher beim Erhitzen von Pyridiniumverbindungen (Additionsprodukte von Pyridinbasen und Halogenalkylen) mit Aetzkali und wenig Wasser auftritt (48). Zum Nachweiss in verdünnten, wässrigen Lösungen eignen sich besonders Quecksilber- und Cadmiumchlorid bezw. Bromwasser (49, 50). Die Methode, den Gehalt einer wässrigen Flüssigkeit volumetrisch zu bestimmen, beruht auf der Beobachtung, dass Eisenchlorid durch die genannten Basen als Oxydhydrat gefällt wird; der Niederschlag wird in Normalschwefelsäure gelöst (51).

Das Pyridin ist eine schwache, einsäurige Base und verbindet sich mit Säuren zu meist leicht löslichen Salzen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_5N \cdot HCl$, ist eine strahlig krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst und mit Wasserdampf sich verflüchtigt (Verfahren zur Trennung von Pyridin und Piperidinbasen) (37) (ANDERSON); innerlich genommen, wird es durch den Organismus (Hund) unverändert wieder abgeschieden (52).

Das Bromhydrat, $C_5H_5N \cdot HBr$, bildet spiessige, zerfliessliche Krystalle (ANDERSON).

Das Jodhydrat, $C_5H_5N \cdot HJ$, bildet tafelförmige, nicht zerfliessliche, aber in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle (ANDERSON).

Das Pyridinnitrat, $C_5H_5N \cdot HNO_3$, krystallisirt aus Alkohol in langen, nicht zerfliesslichen Nadeln und lässt sich unzersetzt destilliren.

Das saure Sulfat, $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$, ist eine zerfliessliche, stark sauer reagirende, krystallinische Masse.

Das Pikrat, $C_5H_5N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 162° (LADENBURG).

Das Golddoppelsalz, $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet kleine, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Prismen, die sich bis 285° ohne Veränderung erhitzen lassen, aber höher erhitzt ohne Zersetzung schmelzen (LADENBURG).

Platinsalze.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe, abgeplattete, trikline Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 226° (corr.) (20), 236° (46), 240—242° ohne merkliche Zersetzung (45) schmelzen. Dasselbe verliert durch mehrtägiges Kochen Salzsäure und verwandelt sich zum Theil in ein citronengelbes, unlösliches Pulver von der Formel $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, zum Theil in gelbe Blättchen von der Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2PtCl_4 + HCl$, welche aus der Mutterlauge auskrystallisiren (53). Bei kürzerem Erhitzen der wässrigen Platinsalzlösung scheidet sich aus dem Filtrat von dem bereits gebildeten Platinopyridin

und 1832. 87) KEISER, Am. chem. Journ. 8, pag. 308; Ber. 1887, Rf. pag. 104. 88) SEIFFERTH, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 241; Ber. 1886, Rf. pag. 706. 89) HOFMANN, Ber. 1879, pag. 988; vergl. DANESI, Attid. Accad. d. Lincei 6, pag. 142; Ber. 1882, pag. 943. 90) HOFMANN, Ber. 1883, pag. 589. 91) BLAU, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 372; Ber. 1889, Rf. pag. 667. 92) WEIDEL u. BLAU, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 664. 93) SCHOTTEN, Ber. 1883, pag. 649. 94) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 217, pag. 148; Ber. 1882, pag. 1141. 95) v. GERICHTEN, Ann. chem. pharm. 210, pag. 79 u. ff.; Ber. 1881, pag. 2834; Ber. 1882, pag. 1251. 96) PFEIFFER, Ber. 1887, pag. 1349 u. 1351. 97) FISCHER u. RIEMERSCHMID, Ber. 1883, pag. 1184. 98) HAITINGER und LIEBEN, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 319. 99) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2342; KÖNIGS u. GEIGY, Ber. 1884, pag. 1837. 100) FISCHER, Ber. 1882, pag. 62; FISCHER u. RIEMERSCHMID, Ber. 1883, pag. 1183; FISCHER u. RENOUF, Ber. 1884, pag. 763 101) LEONE u. OLIVERI, Gazz. chim. 15, pag. 276. 102) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 35. 103) WAGNER, Ber. 1886, pag. 1157. 104) HOFFMANN u. KÖNIGS, Ber. 1883, pag. 735. 105) KÖNIGS u. KÖRNER, Ber. 1883, pag. 2160. 106) KÖNIGS u. FEER, Ber. 1886, pag. 2432. 107) WEIDEL und STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 297; Ber. 1886, Rf. pag. 756. 108) KÖNIGS u. FEER, Ber. 1885, pag. 2397. 109) FISCHER u. RENOUF, Ber. 1884, pag. 763

ein Salz in goldgelben Blättchen aus, welches die Zusammensetzung $(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4 + (C_5H_5N)_2PtCl_4$ besitzt (ANDERSON). Durch Kochen des Platindoppelsalzes mit überschüssigem Pyridin erhält man das in Wasser schwer lösliche Platosopyridinchlorid, $(C_5H_5N)_2PtCl_2$, welches aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt (ANDERSON).

Das Platosemidipyridinchlorid, $(C_5H_5N)_2PtCl_2 = PtCl(C_5H_5N \cdot C_5H_5NCl)$, wird durch Versetzen einer wässrigen Pyridinlösung (3·7 Grm. Pyridin in 25 Cbcm. Wasser) mit Kaliumplatinchlorür (10 Grm. Kaliumplatinchlorür in 100 Grm. Wasser) erhalten. Das sich erst innerhalb 24 Stunden fast vollständig abscheidende Doppelsalz bildet schwefelgelbe, mikroskopisch kleine, rhombische Tafeln, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind (54).

Das Platosopyridinchlorid, $(C_5H_5N)_2PtCl_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_5N \cdot Cl}{C_5H_5N \cdot Cl}$, wird durch Abdampfen einer Platodipyridinchloridlösung auf dem Wasserbade und nachheriges, 24 stündiges Trocknen des so gewonnenen Rückstandes bei 100° erhalten; dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen einer Platodipyridinchloridlösung mit überschüssiger Salzsäure; Sterne von gelben, in Wasser schwer löslichen, spitzgezähnten Nadeln (54).

Das Platosemidipyridinchlorid ist mit dem Platosopyridinchlorid nicht identisch, sondern demselben isomer (54).

Das Platodipyridinchlorid, $(C_5H_5N)_4PtCl_2 + 3H_2O$, wird durch Lösen von Platosemidipyridin- bezw. Platosopyridinchlorid in wässrigem Pyridin auf dem Wasserbade erhalten und aus dieser Lösung nach Zusatz von Alkohol durch Aether gefällt; dasselbe ist ein weisses Krystallpulver oder bildet glänzende, farblose Krystalle (Rhomboëder?), (durch langsames Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure erhalten) die wie das Krystallpulver in Wasser sehr leicht löslich sind (54).

Das Platodipyridinchlorid-Platinchlorür, $Pt\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_5N \cdot Cl}{C_5H_5N \cdot Cl}\right)PtCl_2$, wird durch Versetzen einer heissen, wässrigen Kaliumplatinchlorürlösung mit Platodipyridinchlorid in stark salzsaurer Lösung erhalten; chamoisrothe, in Wasser fast unlösliche, mikroskopische, rhomboidale Tafeln (54).

Das α-Platopyridinaminchlorid, $Pt\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_5H_5N)_2Cl}{(NH_3)_2Cl}\right]$, wird durch Lösen von Platosemidipyridinchlorid in heissem, verdünntem Ammoniak oder von Platosemidiaminchlorid in heissem, wässrigem Pyridin erhalten und aus diesen Lösungen nach Zusatz von Alkohol durch Aether als krystallinische Fällung abgeschieden (54).

Das Platosopyridindiaminchlorid, $Pt\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_5N \cdot Cl}{NH_3 \cdot Cl}\right)$, entsteht, wenn die frisch bereitete, noch heisse, alkalische Lösung des Platopyridinaminchlorids mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure bei Luftabschluss auf dem Wasserbade erwärmt wird; grosse, gelbe Nadeln (54).

Das Diplatinpyridinaminchlorid, $PtCl_2(2C_5H_5N \cdot 2NH_3)PtCl_4$, wird durch Abdampfen der Mutterlauge des Platosopyridindiaminchlorids bezw. der mit concentrirter Salzsäure

---

u. 1896. 110) WEIDEL u. BLAU, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 651; Ber. 1885, Rf. pag. 633. 111) LERCH, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 367; Ber. 1884, Rf. pag. 424. 112) LIEBEN und HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 275 u. 339; 1885, pag. 287 u. 298; Ber. 1883, pag. 1259; Ber. 1885, pag. 929; u. Rf. pag. 382. 113) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 57 u. ff.; Ber. 1884, Rf. pag. 170. 114) SKREK, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 701; Ber. 1889, Rf. pag 757. 115) ZEPHAROVICH, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 301. 116) LIEBEN u. HAITINGER, Ber. 1884, pag. 1507; Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 290 u. 307; Ber. 1885, Rf. pag. 381. 117) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 358; Ber. 1884, Rf. pag. 323 118) HOFMANN, Ber. 1879, pag. 985. 119) LIEBEN und HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 339; 1883, pag. 273; 1885, pag. 279. 120) GUTHZEIT u. DRESSEL, Ann. chem. pharm. 262, pag. 112. 121) KÖNIGS u. GEIGY, Ber. 1884, pag. 1835. 122) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 257; Ber. 1883, pag. 1373. 123) MENNEL, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 176; Ber. 1885, Rf. pag. 561. 124) v. PECHMANN u. STOKES, Ber. 1885, pag. 2290; Ber. 1886, pag. 2694. 125) v. PECHMANN, Ber. 1887, pag. 2655. 126) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 203. 127) FISCHER, Ber. 1882, pag. 62.

versetzten Lösung des Platopyridinaminchlorids in offener Schale erhalten; in Wasser und in heisser, verdünnter Salzsäure fast unlösliche, dunkelbraune, stark dichroïtische Prismen (54).

Das Chloroplatinpyridinaminchlorid, $PtCl_2\begin{pmatrix}C_5H_5N\cdot Cl\\ NH_3\cdot Cl\end{pmatrix}$, entsteht, wenn die alkalische Lösung des α-Platopyridinaminchlorids nach dem Uebersättigen mit Salzsäure längere Zeit mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade erwärmt wird; citronengelbe Nadeln (54).

Das α-Platopyridinaminchlorid-Platinchlorür, $Pt\begin{pmatrix}C_5H_5N\cdot C_5H_5N\cdot Cl\\ NH_3NH_3\cdot Cl\end{pmatrix}PtCl_2$, wird durch Versetzen einer wässrigen α-Platopyridinaminchloridlösung mit Kaliumplatinchlorür erhalten; lange, flache, glänzende, carmoisinrothe, in kaltem Wasser und Alkohol nicht lösliche Nadeln (54).

Das β-Platopyridinaminchlorid, $Pt\begin{pmatrix}C_5H_5N\cdot NH_3\cdot Cl\\ NH_3\cdot C_5H_5N\cdot Cl\end{pmatrix} + H_2O$, scheidet sich als schneeweisses Krystallpulver ab, wenn die Lösung des Platosopyridinchlorids in verdünntem Ammoniak nach dem Verdunsten des noch überschüssigen Ammoniaks und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol versetzt wird; das β-Platopyridinaminchlorid, welches auch durch Fällen einer Lösung des Platosaminchlorids in verdünntem Pyridin mittelst Alkohol erhalten wird, bildet zu Rosetten und Sternen, zu garben- und besenförmigen Aggregaten vereinigte, mikroskopische Prismen, welche in kaltem Wasser sehr leicht, in starkem Alkohol nicht löslich sind (54).

Das β-Platopyridinaminchlorid-Platinchlorür, $Pt\begin{pmatrix}C_5H_5N\cdot NH_3\cdot Cl\\ NH_3\cdot C_5H_5N\cdot Cl\end{pmatrix}PtCl_2$, scheidet sich auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür zu einer kalten, neutralen oder einer schwach sauren Platopyridinaminchloridlösung als blasschamoisfarbener, sehr voluminöser Niederschlag ab, welcher aus langen, dünnen, verfilzten Nadeln besteht; gelbrothe, schief abgeschnittene, mikroskopische Prismen (aus heisser, verdünnter Salzsäure) (54).

Rhodiumverbindungen (55).

Das Pyridinrhodiumchlorid, Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid, $Cl_4(Rhd_2\cdot 8C_5H_5N)Cl_2$, bildet flache, glänzende, hellgelbe Nadeln, unter dem Mikroskop dünne, rhombische Tafeln, welche in Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Aether nicht löslich sind und beim Erhitzen ein schwarzes Oel bilden. Das Salz verliert beim Erwärmen mit Höllensteinlösung nur 2 Atome Chlor.

Aus der kalt gesättigten Lösung fällen verdünnte Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodkalium die entsprechenden Dichloroverbindungen; verdünnte Schwefelsäure sowie Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben nach einigem Stehen ähnliche Fällungen.

Das Dichlornitrat, $Cl_4(Rhd_2\cdot 8C_5H_5N)2NO_3$, bildet unter dem Mikroskop betrachtet, dünne Nadeln, das Dichloro-bromid, $Cl_4(Rhd_2\cdot 8C_5H_5N)Br_2$, bezw. -jodid rhombische bezw. rhomboidale Tafeln.

Das Dichlorosulfat krystallisirt aus wenig Wasser in dünnen, rhombischen, hellgelben glänzenden Blättern.

Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlag (stundenglasähnliche Gestalten). Ferrocyankalium eine gelbe, krystallinische Fällung (mikroskopische, fast quadratische Tafeln; durch chromsaures, bezw. dichromsaures Kali entsteht ein gelber, krystallinischer, bezw. ein orangegelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Dithionsaures Natron erzeugt eine fast farblose, seideglänzende Fällung (mikroskopische, dünne, rhombische Tafeln), Rhodankalium einen weissen, voluminösen, kaum krystallinischen Niederschlag (verwandelt sich beim Stehen in mikroskopische Nadeln).

Das Dichlorotetrapyridinrhodiumplatinchlorid, $Cl_4(Rhd_2\cdot 8C_5H_5N)Cl_2\cdot PtCl_4$, bildet mikroskopisch kleine, unregelmässig ausgebildete, seideglänzende Tafeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich sind und beim Erhitzen schmelzen.

Das Dichlorotetrapyridinrhodiumhydrat, entsteht durch Zusammenreiben des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser; das gelbe, stark alkalisch reagirende Filtrat zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus; die Lösung des Hydrats verträgt kurzes Erhitzen auf 100°, ohne namhafte Zersetzung zu erleiden.

Das Pyridinrhodiumchloridchlorhydrat, $Cl_2(Rhd\cdot 2C_5H_5N)Cl + 2H_2O$, bildet tiefgelbe Krystalle.

Quecksilbersalze.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 177—178° (35).

Das Pyridinquecksilberchlorid, $C_5H_5N \cdot HgCl_2$, fällt auf Zusatz von wässriger Quecksilberchloridlösung zu Pyridin als voluminöse, gallertartige Masse; weisse, seideglänzende Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Diese Doppelverbindung. welche sich in wässriger Lösung ziemlich stark in Quecksilberchlorid und Pyridin dissociirt, wird durch längeres Kochen mit Wasser in glänzende, goldgelbe Blättchen oder dunkelbroncefarbene Sternchen (basische Salze?) übergeführt (56, 57).

Das Quecksilbersalz, $(C_5H_5N)_2 3HgCl_2$, entsteht durch Mischen der wässrigen Lösungen von Pyridin und Quecksilberchlorid; weisse, nadelförmige Krystalle (58).

Das Pyridinquecksilberjodid, $(C_5H_5N)_2HgJ_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 97° schmelzenden Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser in ihre Componenten zerfallen (56, 59).

Das Pyridinquecksilberbromid, $(C_5H_5N)_2HgBr_2$, schmilzt bei 127° (59).

Das Pyridinmerkurinitrat bildet wasserhelle, prismatische Nadeln (57).

Cadmiumdoppelsalze.

Das Pyridincadmiumchlorid, $(C_5H_5N)_2CdCl_2$, fällt auf Zusatz von Pyridin zu einer alkoholischen Cadmiumchloridlösung in mikroskopisch kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich aus Wasser unter theilweiser Zersetzung umkrystallisiren lassen (57).

Das Pyridincadmiumjodid, $(C_5H_5N)_2CdJ_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln (50, 57).

Das Zinkdoppelsalz, $(C_5H_5N \cdot HCl)_2ZnCl_2$, krystallisirt in weissen, glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln (57).

Das Pyridinzinkchlorid, $(C_5H_5N)_2ZnCl_2 + 2H_2O$, (aus Alkohol) bildet dicke Säulen, welche bei 200° sintern und in Wasser kaum löslich sind (58, 60).

Das Pyridinkobaltchlorür, $(8—10C_5H_5N)Co_2Cl_4$, bildet kurze, rothe, monokline Prismen, welche an der Luft unter Pyridinverlust erst blau, dann weiss werden (57).

Das Pyridincalciumchlorid, $(C_5H_5N)_3CaCl_2$, entsteht durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorcalcium auf Pyridin; weisses, lockeres Pulver, das sich an der Luft rasch zersetzt (57).

Kupfersalze (57).

Das Pyridinkupferchlorür, $(C_5H_5N)_4Cu_2Cl_2$, scheidet sich aus der Lösung von festem Kupferchlorür in wenig überschüssigem Pyridin in grossen, grünlich-gelben, regulären Krystallen ab, welche sich an der Luft rasch zersetzen (57).

Das Salz, $(C_5H_5N)_6Cu_2Cl_2$, wird bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Pyridin gewonnen; lange, grünlich-gelbe, durchsichtige Nadeln, welche sich noch rascher als die regulären Krystalle zersetzen (57).

Das Kupferchloridpyridin, $(C_5H_5N)_2CuCl_2$, wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit Pyridin erhalten; grünlich-blaue, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (57).

Das Doppelsalz, $(C_5H_5N \cdot HCl)_2CuCl_2$, wird durch Auflösen von Pyridinkupferchlorid in Salzsäure erhalten; dunkelgelbe Prismen (57).

Das Pyridinkupfersulfat, $(C_5H_5N)_4CuSO_4$, scheidet sich aus der tiefblauen Lösung, erhalten durch Uebersättigen einer concentrirten Kupfersulfatlösung mit Pyridin, in gleichfarbigen Krystallen ab; es zersetzt sich schnell an der Luft und verliert beim Erhitzen auf 150—160° alles Pyridin (37, 61).

Das Salz, $C_5H_5N \cdot CuSO_4 + 3H_2O$, krystallisirt beim Ueberschichten der vorher erwähnten tiefblauen Lösung mit Alkohol in himmelblauen, seideglänzenden Nadeln aus (57).

Das Pyridinkupferthionat, $(C_5H_5N)_4CuS_2O_6$, scheidet sich aus einer Mischung von Kupfersulfat (5 Grm. $CuSO_4$ in 50 Grm. H_2O), Natriumdithionat (5·5 Grm.) und Pyridin (7 Grm.) in prächtig blauen, glänzenden, rhombischen Tafeln ab, die sich an der Luft langsam zersetzen (54).

Das Pyridinnickelsulfat entsteht beim Erwärmen von krystallisirtem Nickelsulfat mit Pyridin; blassgrünes, sich leicht zersetzendes Pulver (57).

Das Pyridineisensulfat ist ein citronengelber Niederschlag (57).

Das Pyridinferrocyanid, $(C_5H_5N)_2H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$, ist ein schwerer, gelber, aus monoklinen Prismen bestehender Niederschlag (36) (vergl. Reindarstellung des Pyridins, pag. 457).

Silbersalze (61).

Das Pyridinsilbernitrat, $(C_5H_5N)_2AgNO_3$, krystallisirt aus einer Lösung, erhalten durch Mischen von Pyridin mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, auf Zusatz von viel Aether in langen, dünnen, bei 87° schmelzenden Nadeln; es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht löslich und entlässt beim Erhitzen auf 100° alles Pyridin.

Das Salz, $(C_5H_5N)_3AgNO_3$, scheidet sich aus einer Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 2 Thln. Pyridin in grossen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen ab; es ist in Wasser schwer löslich und geht neben Schwefelsäure unter Verlust eines Moleküls Pyridin in das erstgenannte Salz über.

Das Pyridinsiliciumchlorid, $(C_5H_5N)_2SiCl_4$, wird durch Zusammenbringen der Componenten erhalten; amorphes Pulver (62).

Das Pyridinsiliciumfluorid, $(C_5H_5N)_2SiFl_4$, ist ein weisses, amorphes Pulver, welches durch Sublimation in die Verbindung $(C_5H_5N)_3(SiFl_4)_2$ übergeht; sehr zerfliesslich (63).

Das Pyridinformiat, $C_5H_5N(HCOOH)_3$, ist eine farblose, bei 148—150° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist; die wässrige Lösung reagirt sauer (64).

Das Pyridinacetat, $(C_5H_5N)_2(CH_3COOH)_2$, ist eine farblose, bei 139—140° siedende Flüssigkeit, welche schwach nach Pyridin und Essigsäure riecht und sich mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischt; die wässrige Lösung reagirt sauer (64).

Das Pyridinpropionat, $C_5H_5N(C_2H_5COOH)_2$, ist eine farblose, bei 148—150° siedende Flüssigkeit, welche den Geruch der Componenten besitzt und schwach sauer reagirt; es ist in Wasser und Aether löslich und wird durch Alkalien zersetzt (64).

Das Alloxanpyridindisulfit, $C_5H_5N \cdot H_2SO_3 \cdot C_4H_2N_2O_4$, bildet dicke Krystalle (65).

Additionsprodukte des Pyridins.

A. Halogenadditionsprodukte.

Durch Einwirkung von Chlorjodlösung (Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure) auf Pyridin entstehen:

Das Chlorjodpyridinchlorhydrat, $C_5H_5N \cdot JCl \cdot HCl$, das Chorjodpyridin, $C_5H_5N \cdot JCl$, sowie das chlorirte Chlorjodpyridinchlorhydrat, $C_5H_5N \cdot JCl \cdot Cl_2 \cdot HCl$; gelbe, krystallinische, durch Natronlauge und Ammoniak leicht zersetzliche Verbindungen.

Das Pyridinperjodidhydrat, $C_5H_5N \cdot J_4 \cdot HJ$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod in Jodkalium auf Pyridin in schwefelsaurer Lösung; smaragdgrüne, glitzernde Nadeln, vom Schmp. 89°, welche in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind.

Freies Jod erzeugt in einer wässrigen oder alkoholischen Pyridinlösung einen rothen Niederschlag, verschieden von dem Perjodidhydrat (67).

Das Pyridindibromid, $C_5H_5N \cdot Br_2$, scheidet sich aus einer Lösung von Pyridinchlorhydrat auf Zusatz von Brom als orangegelber, krystallinischer Körper ab; durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° zerfällt es in Dibrompyridin und in Bromwasserstoffsäure (68).

Das Bromhydrat des Dibromids, $(C_5H_5N \cdot Br_2)_2HBr$, entsteht nach GRIMAUX (69) durch Einwirkung von Brom auf Pyridin; rothe Nädelchen oder Platten (aus Chloroform) vom Schmp. 126°, welche in der Wärme durch Kali oder Schwefelwasserstoff in ihre Componenten zerlegt werden.

B. Alkyladditionsprodukte.

Als tertiäre Base vereinigt sich das Pyridin mit den Alkyljodiden (1 Mol.) und bildet mit diesen die sogen. Ammonium- oder Pyridiniumverbindungen (70). Dieselben lassen sich durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in die stark basischen Hydroxyde, durch Destillation mit Kalihydrat in die alkylsubstituirten Dihydropyridine (71), durch Erhitzen auf 290—300° in die jodwasserstoffsauren Salze der alkylirten Pyridinbasen überführen (72).

Pyridinmethyljodid (73), $C_5H_5N \cdot CH_3J$, durch Zusammenbringen von Pyridin und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, ist eine harte, gelbe Masse, welche durch Schütteln mit Chlorsilber übergeht in

Pyridinmethylchlorid, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl$. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch längeres Erhitzen (10 Stunden auf 180° und 10 Stunden auf 230°) von trocknem Pyridinchlorhydrat mit Methylalkohol in Einschmelzröhren. Weisse, nadelförmige, leicht zerfliessliche Krystalle (74).

Das Platinsalz, $(C_5H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe, in Wasser schwer lösliche Prismen, welche unzersetzt bei 186—188° (74), bei 205—207 (75), bei 202—203° unter Zersetzung (73) schmelzen.

Das Goldsalz, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, scheidet sich aus der stark sauren Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 252—253° ab (74).

Das Quecksilbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Pyridinchlormethylatchlorjod, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot JCl$, wird durch Einwirkung von salzsaurer Chlorjodlösung auf wässriges Pyridinchlormethylat erhalten; citronengelbe Blätter (aus salzsäurehaltigem Wasser) vom Schmp. 81—82° (74).

Pyridinchlormethylatjodtrichlorid, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot JCl_3$, wird durch Einleiten von Chlor in die mit Kali versetzte Lösung des Pyridinchlormethylatchlorjods erhalten, bis der zuerst entstandene, rothe Niederschlag wieder geschwunden ist; hellgelbe, feine Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 179—180° (75).

Pyridinchlormethylatdibromid, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot Br_2$, bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 48°.

Methyldibrompyridylammoniumchlorid, $C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl$, entsteht durch Erhitzen von Dibromapophyllin mit Salzsäure (95).

Methylpyridiniumhydrat, wird aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd erhalten. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen (71).

Das Pikrat, $C_5H_5N \cdot CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Mischen von Pyridinmethylchlorid mit heisser Pikrinsäurelösung erhalten; lange, dicke, grünlichgelbe, an der Luft verwitternde Nadeln vom Schmp. 34° (74).

Pyridinäthyljodid, $C_5H_5N \cdot C_2H_5J$, durch Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl auf 100° erhalten, bildet silberglänzende, etwas zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Tafeln (70).

Das Platinsalz, $(C_5H_5N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in granatrothen, rhombischen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Goldsalz bildet gelbe, in kaltem Wasser nur wenig lösliche Tafeln.

Jodäthylenpyridinjodid, $C_7H_9NJ_2 = CH_2J \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot J$, wird durch Erhitzen des Platinsalzes des Pyridinhydroxyäthylenammoniums, $CH_2O \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 140° erhalten; es bildet lange Prismen, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind (78).

Dipyridinäthylenbromid, $(C_5H_5N)_2C_2H_4Br_2$, wird durch Erhitzen von Aethylenbromid (1 Mol.) mit Pyridin (2 Mol.) in alkoholischer Lösung als perlmutterglänzende, in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse erhalten. Durch Schütteln mit Chlorsilber bildet sich das entsprechende Chlorid (76).

Das Platinsalz, $(C_5H_5N)_2C_2H_4Cl_2 \cdot PtCl_4$, bildet kleine, glänzende Tafeln.

Pyridinhydroxyäthylenammonium, Pyridincholin, $C_7H_9NO = \begin{matrix} CH_2 \cdot NC_5H_5 \\ | \\ CH_2O \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Glycolchlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH_2OH$ auf 100°; farblose, zerfliessliche Prismen (78).

Das Platinsalz, $(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, rhomboidalen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Pyridinvinylammonium, Pyridinneurin, $C_7H_9NO = C_5H_5N \cdot (C_2H_3)OH$, entsteht aus Jodäthylpyridinjodid, $C_2H_4J \cdot NC_5H_5 \cdot J$, durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (78).

Das Platinsalz, $(C_7H_7N\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist.

Pyridindihydroxyäthylenammonium, Pyridinmuscarin, $C_7H_{11}NO_3 = C_5H_5N\cdot(OH)\cdot C_2H_3(OH)_2$, ist eine äusserst unbeständige Verbindung, welche durch Kochen des Platinsalzes des Pyridinhydroxyläthylenammoniums mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·48 erhalten wird (78).

Das Platinsalz, $(C_7H_9NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in orangegelben Nadeln (aus Wasser).

Diäthylmuscarinpyridin, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2}_{OH}$, aus dem Bromid durch Schütteln mit Silberoxyd erhalten, ist eine starke, nicht krystallisirbare Base, welche Silber- und Kupfersalze fällt (78a).

Das Bromid, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2}_{Br}$, entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von überschüssigem Pyridin mit Bromacetal auf 80°; lange, farblose, farnkrautähnliche Krystallblätter.

Pyridinisopropyljodid, $C_5H_5N\cdot C_3H_7J$, durch Erhitzen gleicher Mengen Pyridin und Isopropyljodid auf 100° erhalten, ist eine weisslichgelbe, krystallinische Masse, welche durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd in das entsprechende Chlorid übergeführt wird (77).

Das Platinsalz, $(C_5H_5N\cdot C_3H_7Cl)_2PtCl_4$, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 198·5°.

Das Goldsalz, $C_5H_5N\cdot C_3H_7Cl\cdot AuCl_3$, bildet feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 137°.

Pyridinbenzylchlorid, $C_5H_5N\cdot C_7H_7Cl$, wird durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Pyridin erhalten (HOFMANN, EDINGER).

Das Platinsalz, $(C_5H_5N\cdot C_7H_7Cl)_2PtCl_4$, ist ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver (HOFMANN), bildet feine, bei 221° schmelzende Nädelchen, welche in siedendem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind (EDINGER).

Das Salz, $(C_5H_4N\cdot C_7H_7\cdot HCl)_2PtCl_4 + 12H_2O$, ist ein rein hellgelber Niederschlag (EDINGER).

o-Nitrobenzylpyridinchlorid, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot C_6H_4NO_2}_{Cl}$, durch kurzes Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade erhalten, scheidet sich aus Alkohol und Aether in harten, weingelben Prismen ab, die zum grössten Theile bei 76° schmelzen und bei höherer Temperatur sich allmählig zersetzen; es ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Mineralsäuren leicht, in Aether und Ligroïn sehr schwer löslich (79).

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Schuppen.

o-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat, $C_5H_5N{<}^{Cl}_{CH_2-C_6H_4NH_2\cdot HCl}$, entsteht durch Reduction der Orthonitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure; es ist ein weisses, nicht deutlich krystallinisches Pulver, welches bei 169° schmilzt und in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich ist (79).

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $C_5H_5N{<}^{Cl}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl\cdot PtCl_4}$.

m-Nitrobenzylpyridinchlorid, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{Cl}$, wie die Orthoverbindung gewonnen, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in flachen, gelblichen Nadeln ab, die bei 60° erweichen und erst bei 100° vollständig geschmolzen sind (79).

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Nädelchen.

m-Amidobenzylpyridinchlorhydrat, $C_5H_5N{<}^{Cl}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl}$, ist ein weisses, gegen 220° schmelzendes, bei 225° sich zersetzendes Pulver (79).

p-Nitrobenzylpyridinchlorid, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{Cl}$, wie die Orthoverbindung gewonnen, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in gelben, glänzenden Prismen ab, welche bei ungefähr 103° geschmolzen sind; im übrigen verhält es sich wie die Orthoverbindung (79).

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{11}NO_2Cl)_2PtCl_4$, bildet dünne, goldgelbe, schillernde Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 220—223°.

p-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl}_{Cl}$, wie die entsprechende Orthoverbindung gewonnen, ist eine gelbliche Krystallmasse, welche bei 183—185° schmilzt; beim Erhitzen auf 210—220° zerfällt es in Pyridinchlorhydrat und p-Benzylenimidchlorhydrat (79).

Das Platinsalz, $C_{12}H_{13}N_2Cl\cdot HCl\cdot PtCl_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Pyridinphenylacylbromid, $C_5H_5N\cdot CH_2CO\cdot C_6H_5Br$, bildet sich beim Stehen der ätherischen Lösungen von Bromacetophenon und Pyridin; es krystallisirt in feinen, lichtbrechenden, stark glänzenden Prismen (aus Aether-Alkohol), welche leicht in ihre Componenten zerfallen (80).

Das Chromat, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5}_{\frac{Cr_2O_7}{2}}$, bildet orangefarbene, glänzende Prismen.

Das Chlorzinksalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, rautenförmigen Tafeln.

Pyridinbetaïn, $C_5H_5N{<}^{CH_2-CO}_{\;\;O\;\;\;\;\;|}$ + H_2O, wird durch Digeriren des entsprechenden Chlorhydrats (81) oder des Pyridinbetaïnäthylesters (82) mit feuchtem Silberoxyd erhalten.

Das Pyridinbetaïn bildet glänzende, stark hygroskopische, rhombenförmige Tafeln, welche in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind; es wird durch Erhitzen auf 100°, durch Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wasserfrei. Das Betaïn schmilzt unter Zersetzung bei 150° und reagirt in wässriger Lösung neutral (81).

Das Chlorhydrat, $C_5H_5N{<}^{CH_2-CO}_{\;\;O\;\;\;\;\;|}\cdot HCl$, entsteht durch Erwärmen von 10 Grm. Pyridin mit 20 Grm. Monochloressigsäure auf dem Wasserbade. Das Reactionsprodukt ist ein dunkelgelber, zu weissen, flachen Nadeln erstarrender Syrup; aus Wasser umkrystallisirt, bildet das salzsaure Salz grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Tafeln, welche in kaltem Wasser sowie in heissem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind und bei 202—205° unter stürmischer Gasentwicklung (Pyridin, Chlormethyl und Kohlensäure) schmelzen. Die wässrige Lösung nimmt durch Einwirkung von Natriumamalgam eine blaue Färbung an, welche beim Schütteln der Lösung mit Luft verschwindet, beim Erwärmen aber wiederkehrt.

Das basische Chlorhydrat, $C_7H_7NO_2\cdot HCl\cdot C_7H_7NO_2 + H_2O$, scheidet sich aus Alkohol bei langsamem Verdunsten in grossen, farblosen, breiten, glasglänzenden Krystallen, bei raschem Verdunsten in langen, feinen Prismen ab, welche an der Luft weiss werden, in Wasser sowie in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich sind. Zersetzungsschmelzpunkt 159° (82).

Das Bromhydrat, $C_7H_7NO_2\cdot HBr$, krystallisirt aus Alkohol in matten, rhombischen Blättchen, welche bei 198—200° unter Gasentwicklung schmelzen (82).

Das basische Bromhydrat, $C_7H_7NO_2\cdot HBr\cdot C_7H_7NO_2 + H_2O$, bildet lange, breite Blättchen, welche sich bei ungefähr 170° zersetzen (82).

Das Nitrat, $C_7H_7NO_2\cdot HNO_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 145° (82).

Das Sulfat, $(C_7H_7NO_2)_2\cdot H_2SO_4$, verhält sich wie das Nitrat. Zersetzungsschmelzpunkt 175° (82).

Das basische Quecksilbersalz, $(C_7H_7NO_2\cdot HCl + C_7H_7NO_2 + H_2O) + 4HgCl_2$, bildet farblose, glänzende, bei 134° schmelzende Blättchen von unregelmässiger Gestalt (82).

Das Platinsalz, $(C_7H_7NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet derbe, orangerothe Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht löslich sind (81). Schmp. 211° (82).

Das Goldsalz schmilzt bei 165° (83).

Das Chromat, $C_5H_5N\cdot CH_2COO\cdot CO_3$, scheidet sich in gelben, schwach glänzenden Krystallen von wetzsteinähnlicher Form ab und verpufft bei schnellem Erhitzen (82).

Das Silbersalz, $C_7H_7NO_2\cdot AgNO_3$, bildet sehr dünne, starkglänzende Blättchen, welche bei längerem Verweilen am Licht undurchsichtig werden und bei 171·5° sich zersetzen (82).

Das Jodwismuthsalz, $C_7H_7NO_2\cdot HJ\cdot BiJ_3 + 2H_2O$, bildet kleine, glänzende, kupferrothe Blättchen (aus wässrigem Alkohol) (82).

Das Pikrat, $C_7H_7NO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$, bildet mikroskopisch kleine, gelbe, vierseitige Prismen vom Schmp. 142—143° (aus wässrigem Alkohol) (82).

Das Chlorid des Pyridinbetaïnesters, $C_5H_5N{<}^{CH_2\cdot COO\cdot C_2H_5}_{Cl}$, entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur und bildet alsdann eine harte, hygroskopische Krystallmasse, welche in Wasser, Alkohol und Chloroform ausserordentlich leicht löslich ist (82).

Das Nitrat, $C_9H_{12}NO_2\cdot NO_3$, ist eine krystallinische, sehr hygroskopische Verbindung; mikroskopisch kleine Krystalle (aus Alkohol durch Zusatz von Aether) (82).

Das Platinsalz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in glänzenden, orangerothen, rhombischen Blättchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 213° sich zersetzen (82).

Das Goldsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl\cdot AuCl_3$, bildet gelbe, dünne Blättchen, welche bei 117° schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind (82).

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{12}NO_2Cl\cdot HgCl_2$, scheidet sich in mikroskopischen, langgestreckten, vierseitigen Prismen ab, welche bei 124—125° schmelzen und in Wasser und in heissem, wässrigem Alkohol leicht löslich sind (82).

Cadmiumsalze. Das Salz, $C_9H_{12}NO_2Cl$, $CdCl_2$, bildet glänzende, lange Nadeln, das Salz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2\cdot CdCl_2$, glasglänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 107°. Beide Doppelverbindungen sind in Wasser, heissem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich (82).

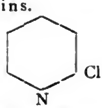
Dibrompyridinbetain. Das Chlorhydrat wird durch tagelanges Erhitzen von Dibrompyridin mit Monochloressigsäure auf 100° erhalten. Es bildet kugelförmig verwachsene Nadeln, welche bei 193° unter Gasentwicklung schmelzen (81).

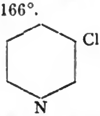
Das Platinsalz, $(C_7H_5Br_2NO_2\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, bildet in Wasser leicht lösliche, braungefärbte, glänzende Prismen.

Substitutionsprodukte.

A. Halogensubstitutionsprodukte.

a) Chlorderivate des Pyridins.

α-Chlorpyridin, C_5H_4ClN,  , wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Oxypyridin erhalten; farbloses, dem Pyridin ähnlich riechendes Oel vom Siedep. 165—166°.

β-Chlorpyridin, C_5H_4ClN,  , bildet sich beim Erwärmen von Pyrrolkalium oder von Pyrrol und Kaliumalkoholat mit Chloroform, mit Kohlenstofftetrachlorid, Chloral, Trichloressigsäureester (34, 18, 19), sowie beim Kochen der Natriumverbindung des 1·2-Diketopentamethylens mit Ammoniumacetat (84).

Darstellung vergl. β-Brompyridin.

Das β-Chlorpyridin ist eine ziemlich bewegliche, stark lichtbrechende, alkalisch (neutral Hantzsch) reagirende Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist und unter einem Druck von 743·5 Millim. bei 148° siedet; es besitzt in hohem Grade den charakteristischen Geruch des Pyridins, und ist wie dieses specifisch

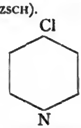
etwas schwerer als Wasser. Das β-Chlorpyridin ist licht- und luftbeständig und bleibt selbst beim Kochen mit Mineralsäuren unverändert. Es ist bislang nicht gelungen, dasselbe durch Reductionsmittel in Pyridin überzuführen; durch nascirenden Wasserstoff wird es zum Theil zu Chlorpiperidin reducirt, zum Theil unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Mit Säuren bildet es leicht zerfliessliche Salze.

Das Chlorhydrat, $C_5H_4ClN \cdot HCl$, scheidet sich im Vacuum in farblosen, glasglänzenden, dicken Krystallen ab, welche äusserst zerfliesslich sind und zum Theil schon durch Kochen mit Wasser zersetzt werden (CIAMICIAN und DENNSTEDT).

Das Platinsalz, $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base in concentrirter Salzsäure in feinen, schwach gefärbten Nadeln, aus verdünnter Lösung im Vacuum in orangerothen, an der Luft verwitternden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser ab, welche rasch erhitzt nicht ganz scharf gegen 168° schmelzen (WEIDEL). Dasselbe ist in Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht löslich und verliert sein Krystallwasser beim Umkrystallisiren aus Salzsäure. Durch mehrstündiges Kochen in wässriger Lösung spaltet es Salzsäure ab und geht in ein schwefelgelbes, in Wasser, Alkohol und Säuren unlösliches Pulver über, welches die Zusammensetzung $(C_5H_4ClN)_2PtCl_4$ besitzt; wird das Kochen früher unterbrochen, so scheiden sich aus dem Filtrate goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen ab (CIAMICIAN und DENNSTEDT).

Das Pikrat bildet feine, gelbe Nadeln, welche unscharf bei 135° schmelzen, das Quecksilbersalz, weisse Nädelchen vom Schmp. 180°, das Goldsalz krystallisirt in verfilzten Nadeln, welche sich gegen 200° zersetzen (HANTZSCH).

γ-Chlorpyridin, C_5H_4ClN, 

, wird durch 12—24 stündiges Erhitzen von γ-Oxypyridin oder dessen Methylderivat mit Phosphortrichlorid auf 150° erhalten. Dasselbe ist ein schweres, dem Pyridin zwar ähnlich, aber doch angenehm riechendes Oel, welches bei 147—148° siedet und in wässriger Lösung nicht alkalisch reagirt. Es giebt in wässriger Lösung mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt, mit Jod in Jodkalium ein gelbes, krystallinisches Perjodid. Das γ-Chlorpyridin geht beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 145° in Jodpyridin, auf 180—190° in Pyridin über. Durch Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol bildet es Methoxylpyridin. Das γ-Chlorpyridin verwandelt sich beim Erhitzen, unter gewissen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in eine braune, krystallinische Masse, welche aus dem Chlorhydrat des γ-Oxypyridin und aus dem salzsauren Salze einer neuen Base besteht (20, 85).

Das Platinsalz, $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothgelbe, monokline Krystalle.

Quecksilberjodid in Jodkalium erzeugt eine krystallinische Fällung.

Dichlorpyridin, $C_5H_3Cl_2N$, wird neben Trichlorpyridin durch Erhitzen von wasserfreiem, pyridindisulfosaurem Baryum mit Phosphorpentachlorid (3 Thle.) auf 200° erhalten. Die gechlorten Pyridine lassen sich aus dem Reactionsprodukte, das zuvor durch Eintragen in Eiswasser von den nicht zersetzten Chlorphosphorverbindungen befreit ist, durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden (86). Da das Dichlorpyridin in Wasser nicht unerheblich löslich ist, so findet es sich hauptsächlich in dem wässrigen Theil des Destillats und lässt sich daraus mit Hülfe des Quecksilberdoppelsalzes isoliren; letzteres wird durch Chlorkalium zerlegt und das freie Dichlorpyridin durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden. —

Dasselbe krystallisirt aus 50 ‰ Alkohol in atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 66—67°, welche noch schwach basische Eigenschaften besitzen und in

Alkohol leicht, in Wasser nicht unerheblich, in concentrirter Salzsäure mässig löslich sind (86).

Das Chlorhydrat des Dichlorpyridins (?) entsteht durch Einleiten von trocknem Chlor in wässriges Pyridin und scheidet sich beim Destilliren des Reactionsproduktes bei 130° als weisse, krystallinische Masse ab (87).

Das Quecksilbersalz krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. —

Das Platinsalz, $(C_5H_3Cl_2N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet gelbe Nädelchen.

Trichlorpyridin, $C_5H_2Cl_3N$. Darstellung vergl. Dichlorpyridin: Die in dem wässrigen Destillat enthaltenen Krystalle bestehen vorzugsweise aus Trichlorpyridin und lassen sich durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure, in welcher sie nicht löslich sind, von der beigemengten Dichlorverbindung trennen. Das Trichlorpyridin bildet lange, flache Nadeln (aus 50§ Alkohol) vom Schmelzpunkt 49—50°, welche kaum noch basische Eigenschaften besitzen. Es ist in absolutem Alkohol leicht, in Wasser und Säuren fast gar nicht löslich (86).

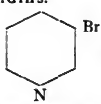
Das Quecksilbersalz ist eine gut krystallisirende Verbindung, welche in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich ist; es schmilzt gegen 209° unter Zersetzung.

Dichloroxypyridin, $C_5H_2Cl_2(OH)N$, durch Verseifen des Aethyläthers mittelst Salzsäure erhalten, bildet lange, feine Spiesse, welche bei 178° schmelzen und sich leicht in heissem Wasser, Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien, sowie in Säuren lösen. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Der Aethyläther, $C_5H_2Cl_2(OC_2H_5)N$, entsteht durch 24 stündiges Kochen von Trichlorpyridin mit alkoholischem Natriumalkoholat, weisse Krystalle vom Schmp. 31°.

Trichlorpyridin (?) soll als Nebenprodukt beim Kochen der gechlorten Picoline mit 80 proc. Schwefelsäure entstehen; lange, farblose, leicht flüchtige Nadeln vom Schmp. 64—65°, welche neutral reagiren und einen eigenthümlich scharfen, aromatischen Geruch besitzen; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn leicht löslich (88).

b) Bromderivate des Pyridins.

β-Brompyridin, C_5H_4BrN, 

, wird neben Dibrompyridin durch mehrstündiges Erhitzen von Pyridindibromid, $C_5H_5N\cdot Br_2$, auf 200° (89), sowie durch gelindes Erwärmen von Acetylpiperidin mit Brom (90) erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Bromoform auf Pyrrolkalium oder auf Gemenge von Pyrrol und Natriumalkoholat (vergl. Synthesen des Pyridins).

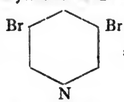
Darstellung. Eine Lösung molekularer Mengen von Natrium (7 Grm.) in absolutem Alkohol (100 Grm.) und Pyrrol (10 Grm.) wird allmählich mit der äquivalenten Menge Bromoform (38 Grm.) versetzt; nach dem Verdunsten des Alkohols wird das Reactionsprodukt zur Zerstörung des unveränderten Pyrrols anhaltend mit Salzsäure gekocht. Aus der sauren Lösung wird das β-Brompyridin durch überschüssiges Kalihydrat freigemacht und durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden. (Bei Anwendung von Chloroform entsteht die entsprechende Chlorverbindung). Bequemer wird das β-Brompyridin nach der Hofmann'schen Methode durch 20 stündiges Erhitzen von Pyridinchlorhydrat (5 Grm. Pyridin werden mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, dass eine Lösung von 10 Cbcm. entsteht), mit Brom (20 Grm.) auf 200—210° erhalten. Nachdem das gleichzeitig entstandene Dibrompyridin durch Destillation aus der sauren Lösung entfernt ist, wird diese mit Alkali übersättigt, und das β-Brompyridin sowie das noch unveränderte Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Die weitere Reinigung geschieht nach dem Trocknen über Kali durch fractionirte Destillation (19, 91).

Das β-Brompyridin ist eine farblose, stark lichtbrechende, dem Chinolin ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 169—170° unter 763 Millim. Druck (DANESI siehe CIAMICIAN und DENNSTEDT), bei 169·5 unter 760·5 Millim. Druck (CIAMICIAN und DENNSTEDT), bei 173° (HOFMANN), bei 174° unter 758 Millim. Druck (CIAMICIAN und SILBER) siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·646 (DANESI), 1·645 bezogen auf Wasser von + 4° C., 1·632 bei 10° (HOFMANN) besitzt. Dasselbe reagirt stark alkalisch, ist in Wasser kaum (HOFMANN), nicht unbeträchtlich (CIAMICIAN und SILBER) löslich und widersteht selbst in der Siedehitze der Einwirkung von Mineralsäuren. Das β-Brompyridin lässt sich durch Erhitzen seines Chlorhydrats mit Brom in wässriger Lösung auf 230—250° in ββ'-Dibrompyridin, durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) in Pyridin überführen (18 · 19). Die β-Stellung des Chloratoms ist durch WEIDEL und BLAU (92) erwiesen, welche das genannte Brompyridin durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Aethoxylpyridin und dieses durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in β-Oxypyridin übergeführt haben.

Das Chlorhydrat bildet farblose, zerfliessliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_5H_4BrN \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber Niederschlag, der sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in die krystallwasserhaltige Modification verwandelt; $(C_5H_4BrN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, honiggelbe, flache, monokline Nadeln. Das Monobrompyridinplatin spaltet bei anhaltendem Kochen in wässriger Lösung Salzsäure ab und geht in die Platinoverbindung $(C_5H_4BrN)_2PtCl_4$ über; gelbes Pulver (CIAMICIAN und DENNSTEDT).

Das Goldsalz, $C_5H_4BrN \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in Blättchen.

ββ'-Dibrompyridin, $C_5H_3Br_2N$,  , entsteht ausser den schon bei der Darstellung von β-Monobrompyridin erwähnten Verfahren durch Einwirkung von Brom auf Piperyläthylurethan (93), auf Tropidinbromhydrat (94), sowie neben Methyldibrompyridylammoniumchlorid durch Erhitzen von Dibromapophyllin mit concentrirter Salzsäure (95); es bildet sich ferner bei der Destillation der ββ'-Dibrompyridintricarbonsäure für sich oder deren sauren Kalisalzes mit Kalk, sowie beim Erhitzen von Chinolinsäure oder Pyridinpentacarbonsäure mit Brom (96).

Das ββ'-Dibrompyridin krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Bändern (HOFMANN) oder in langen, flachen, perlmutterglänzenden Nadeln (PFEIFFER), welche einen nur schwachen, aber eigenthümlichen Geruch besitzen und bei 110·5 (LADENBURG), 110—111° (PFEIFFER), 112° (HOFMANN) schmelzen. Das Dibrompyridin, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 222° siedet (HOFMANN), ist in kaltem Wasser gar nicht, in warmem schwer, in kochendem Alkohol leichter, in Aether leicht löslich; es zeigt nur noch schwach basische Eigenschaften und wird aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Es wird durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge, durch siedende, concentrirte Salpetersäure nicht verändert, durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) aber zu Pyridin reducirt (HOEMANN). Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat geht das Dibrompyridin in den Mono- und Diäthyläther des ββ'-Dioxypyridins über (WEIDEL und BLAU). Die Annahme, dass die beiden Bromatome die ββ'-Stellung einnehmen, findet in der Bildung des Dibrompyridins bei der trocknen Destillation der ββ'-Dibrompyridintricarbonsäure ihre Bestätigung (PFEIFFER).

Das Platinsalz, $(C_5H_3Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet büschelförmige Aggregate (aus con-

centrirter Lösung), grosse, rhombische Krystalle (aus verdünnter Lösung, HOFMANN), goldgelbe Nadeln (PFEIFFER).

Methyldibrompyridinammoniumchlorid, $C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl$, entsteht neben ββ'-Dibrompyridin beim Erhitzen von Dibromapophyllin mit Salzsäure. Es krystallisirt in farblosen Blättern, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind (95).

Das Platinsalz, $(C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Blättchen.

Methyldibrompyridinammoniumhydroxyd durch Schütteln des entsprechenden Chlorids mit feuchtem Silberoxyd erhalten, ist eine stark alkalisch reagirende, leicht zersetzliche Base.

Dibrompyridinbetaïn vergl. pag. 466.

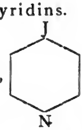
β-Dibrompyridin, $C_5H_3Br_2N$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine siedende. wässrige Lösung der Pyridinmonosulfosäure (97), sowie in geringer Menge durch mehrstündiges Erhitzen von Brom mit pyridindisulfosaurem Baryum auf 160—180° (56).

Das Dibrompyridin krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 80° langsam sublimiren und bei 164—165° schmelzen; es ist in kaltem Wasser, in Soda- oder Natronlauge, Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral (97).

Das Platinsalz, $(C_5H_3Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet grosse, rothgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

c) Jodderivate des Pyridins.

γ-Jodpyridin, C_5H_4JN,

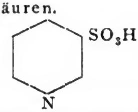


, durch 18stündiges Erhitzen von γ-Chlorpyridin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·8 auf 145° erhalten, bildet weisse, krystallinische Körner, welche einen schwachen, dem Chlorpyridin ähnlichen Geruch besitzen und gegen 100° unter Zersetzung schmelzen (98).

Das Platinsalz, $(C_5H_4JN \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, schwer löslicher Niederschlag.

B. Pyridinsulfosäuren.

β-Pyridinsulfosäure, $C_5H_4N \cdot SO_3H$,



, bildet sich in geringer Menge neben Pyridindisulfosäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Piperidin (99). Bequemer wird dieselbe durch 30—40stündiges Kochen von Pyridin mit reiner, concentrirter Schwefelsäure oder durch langtägiges Erhitzen der Componenten in Einschmelzröhren auf 320—330° erhalten (100).

Die Pyridinsulfosäure scheidet sich aus dem Filtrate, welches durch genaue Neutralisation des entsprechenden Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten wird, in schwach gelb gefärbten Nadeln oder in schmalen, glänzenden Blättchen aus; sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht löslich. Die Sulfosäure, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt, zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in Pyridin, β-Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$ (101), bezw. schweflige Säure und wird durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zu Pyridin reducirt. Die β-Pyridinsulfosäure geht durch Schmelzen mit Kalihydrat in das entsprechende Pyridon, durch Einwirkung von Brom in wässriger, siedender Lösung in β-Pyridindibromid über (FISCHER und RIEMERSCHMID).

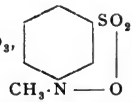
Die Sulfogruppe muss die β-Stellung einnehmen, weil das pyridinsulfosaure Natrium bei der Destillation mit Cyankalium ein Cyanpyridin bildet, welches durch Salzsäure verseift, Nicotinsäure (β-Pyridinmonocarbonsäure) liefert (FISCHER). Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich (FISCHER und RIEMERSCHMID).

Das Ammoniumsalz bildet leicht lösliche Spiesse, das Natriumsalz kleine Wärzchen oder farblose Nadeln (aus concentrirter Natronlauge).

Das Baryumsalz, $(C_5H_4N\cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, meist zu Wärzchen vereinigten Nadeln.

Das Kobaltsalz bildet röthliche, das Nickelsalz blaugrüne, das Kupfersalz blaue, das Quecksilberoxydulsalz gelb-weisse Krystalle.

Betaïn der Pyriden-β-sulfosäure, $C_6H_7NSO_3$,



, entsteht durch Erhitzen von pyridinsulfosaurem Kalium mit Jodmethyl auf 150°. Das entstandene Ammoniumsalz wird durch Wasser zerlegt und das Betaïn aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol abgeschieden. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln oder flachen Prismen, welche dem Nicotinsäurebetaïn zum Verwechseln ähnlich sehen und durch Alkalien oder Baryt unter Entwicklung von Methylamin zersetzt werden (102).

Anhydropyridinschwefelsäure, $C_5H_5N\cdot SO_3$, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder von Chlorsulfonsäure bezw. ihres Esters auf Pyridin erhalten, ist eine krystallinische, bei 155° schmelzende Masse, welche schon durch Wasser oder Alkohol in Pyridinsulfat und Schwefelsäure bezw. Aetherschwefelsäure zerlegt wird (103).

β-Pyridindisulfosäure, $C_5H_3N(SO_3H)_2$, entsteht neben Pyridin beim Erhitzen von Piperidin (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (10 Thle.) auf 300°; nachdem die überschüssige Säure durch langsames Abdestilliren entfernt ist, wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, und die gebildete Disulfosäure mit Hülfe ihres leicht löslichen Baryumsalzes abgeschieden (86, 99, 104).

Die Pyridindisulfosäure scheidet sich aus 50% Essigsäure auf Zusatz von Eisessig in weissen Nädelchen ab, welche in Wasser sehr leicht, in Eisessig schwer, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich sind. Die freie Säure bezw. ihr Baryumsalz wird durch Erhitzen mit Brom in Dibrompyridin, mit Phosphorpentachlorid in ein Gemenge von Di- und Trichlorpyridin, beim Schmelzen mit Kalk in ein ββ'-(?)Dioxypyridin übergeführt.

Die meist gut krystallisirten Salze enthalten Krystallwasser, das sie vollständig erst bei 200° entlassen.

Das Kaliumsalz, $C_5H_3N(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2} - 3H_2O$, krystallisirt in schönen Säulen.

Das Natriumsalz, $C_5H_3N(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, krystallisirt und giebt nur mit Quecksilberoxydulnitrat einen schwer löslichen, aus heissem Wasser krystallinisch sich abscheidenden Niederschlag.

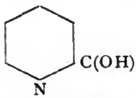
Das Baryumsalz, $C_5H_3N(SO_3)_2Ba + xH_2O$, bildet kurze, weisse Nädelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

C. Oxypyridine.

Als Oxypyridine bezw. Pyridone bezeichnet man diejenigen Verbindungen, welche den Phenolen der aromatischen Reihe entsprechen. Denselben kommen auch ähnliche Eigenschaften zu, welche naturgemäss durch den basischen Charakter des Pyridins modificirt sind.

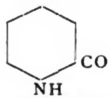
Die Oxypyridine sind wie die Phenole in Wasser löslich und geben wie diese mit Eisenchlorid meist charakteristische Färbungen. Der saure Charakter der Oxypyridine steigert sich mit der Zahl der eintretenden Hydroxylgruppen; während die Monooxyverbindungen noch schwache Basen sind und mit Säuren beständige Salze bilden, verhalten sich die Trioxypyridine bereits wie Säuren; sie vereinigen sich mit Alkalien und ihre Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser wieder zerlegt. Nach ihrem Verhalten müssen dieselben bald als wahre Hydroxylverbindungen, bald als Ketohydropyridine, für welche Form v. PECHMANN den Namen »Pyridone« vorschlug, aufgefasst werden.

I



Hydroxylverbindung.

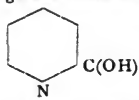
II

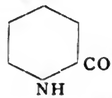


Ketonverbindung. Pyridon.

a) Monooxypyridine, C_5H_5ON.

Die drei der Theorie nach möglichen Isomeren sind bekannt.

α-Oxypyridin, α-Pyridon, 

oder 

, entsteht bei der trocknen Destillation von saurem oxychinolinsaurem Silber im Kohlensäurestrom (56, 105, 106), sowie bei vorsichtigem Erhitzen von α-Oxynicotinsäure über ihren Schmp. (256°) (107). Den gleichen Zerfall erleidet die α'-Oxynicotinsäure beim Erhitzen über ihren Schmp. (303°), beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, bei der trocknen Destillation ihres Silbersalzes (15).

Das α-Oxypyridin scheidet sich aus heissem Benzol auf Zusatz von Ligroïn in harzigen Tropfen ab, welche bald zu weissen, quadratisch gruppirten Nädelchen vom Schmp. 106—107° erstarren. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aether ziemlich leicht, in Ligroïn schwer löslich (KÖNIGS und KÖRNER). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit salpetersaurem Silber auf Zusatz von Ammoniak einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der sich aus überschüssigem Ammoniak umkrystallisiren lässt.

Der Stellungsnachweis der Hydroxylgruppe bezw. des Sauerstoffatoms ist von KÖNIGS und FEER (106) in folgender Weise geführt. Der Amidocarbostyrilmethyläther (aus Carbostyril durch Nitrirung und Reduction erhalten) (108), lässt sich durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in α-Oxychinolinsäure und diese durch Kohlensäureabspaltung in das genannte Oxypyridin überführen. Da nun im Carbostyril die Oxygruppe die dem Stickstoffatom benachbarte Stellung einnimmt, so wird auch bei der Ueberführung des Carbostyrils in Oxychinolinsäure bezw. Oxypyridin dasselbe Stellungsverhältniss beibehalten bleiben. (Vergl. auch KÖNIGS und GEIGY, sowie v. PECHMANN und WELSH).

Das Chlorhydrat wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhalten; weisse, in Aether schwer, in absolutem Alkohol leicht lösliche Nädelchen (KÖNIGS und GEIGY).

Phenyl-α-pyridon, $C_5H_4(OC_6H_5)N$. Die α'-Phenoxynicotinsäure spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und Phenyl-α-pyridon; in Alkalien nicht lösliche Krystalle (aus Aether) (15).

Dibrom-α-Oxypyridin, $C_5H_2Br_2(OH)N$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung des α-Oxypyridins auf Zusatz von Bromwasser (geringer Ueberschuss) in voluminösen Krystallen ab; es krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Nadeln, welche bei 206—207° schmelzen und sich wenige Grade höher zersetzen; es ist in Sodalösung leicht löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt (56).

Dichlor-α(?)-oxypyridin, $C_5H_2Cl_2(OH)N$, durch vierstündiges Erhitzen von Dichlor-α-oxäthylpyridin, $C_5H_2Cl_2(O \cdot C_2H_5)N$, mit der 20fachen Menge Salzsäure (2 Vol. HCl vom spec. Gew. 1·19 und 1 Vol. H_2O) auf 150° erhalten, bildet lange, feine Spiesse vom Schmp. 178°, welche in heissem Wasser, in Alkalien, Ammoniak, kohlensauren Alkalien, sowie in Säuren leicht löslich sind (56).

Dichlor-α-oxäthyl(?)pyridin, $C_5H_2Cl_2(OC_2H_5)N$, bildet sich durch 24 stündiges Kochen von Trichlorpyridin mit Natrium (3 At.) in absolut alkoholischer Lösung; weisse, bei 31° schmelzende Krystalle (56).

Die Annahme, dass das durch die Oxy- bezw. Oxäthylgruppe ersetzte Chloratom die α-Stellung einnimmt, stützt sich auf die Erscheinung, dass dieses Chloratom eine ähnliche Beweglichkeit besitzt, wie das Chloratom im α-Chlorchinolin (aus Carbostyril).

ββ'-Dijod-α(?)-oxypyridin, $C_5H_2J_2(OH)N$, wird durch mehrstündiges Digeriren einer Lösung von Chinolinsäure (1 Thl.) in Natronlauge mit Jodkalium (2 Thle.) und Jod (3 Thle.) bei 180—200° erhalten. Das Reactionsprodukt wird nach dem Waschen mit kalter, concentrirter Natronlauge und verdünnter Salzsäure aus Eisessig umkrystallisirt; hellbraune, flache Nädelchen, welche in Aether, Alkohol, Chloroform kaum, in siedendem Wasser sehr schwer und mit saurer Reaction, in siedendem Eisessig oder Amylalkohol am leichtesten löslich sind. Das Dijodoxypyridin schmilzt unscharf bei 257—259° und sublimirt, vorsichtig erhitzt, in fast farblosen Nädelchen; es zeigt kaum noch basische, wohl aber saure Eigenschaften (96).

Das Natriumsalz, $C_5H_2J_2(ONa)N + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Schuppen. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze erzeugen einen weissen, Kupfersalze einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag.

Oxyamidopyridin, $C_5H_3(OH)(NH_2)N + H_2O$, (Constitution nicht bekannt), durch Reduction des Komazins, $C_{10}H_7N_3O$, mittelst Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Pyramiden, aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche wasserfrei bei 214° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Benzol und Chloroform fast gar nicht löslich. Das Amidooxypyridin giebt mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Säure eine intensiv violette Färbung und fällt Metalloxyde aus ihren Salzlösungen. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Das Chlorhydrat, $C_5H_6N_2O \cdot HCl$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, seideglänzenden, vierseitigen Prismen vom Schmp. 150°; leicht löslich in Alkohol und Wasser.

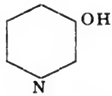
Das Sulfat bildet concentrisch gruppirte Nädelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_5H_6N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hellorangerothe, warzen- oder büschelförmig vereinigte Prismen, welche bei 213° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Das Goldsalz krystallisirt in langen, dunkelgelben Prismen, welche sich beim Erwärmen oder beim Verweilen in neutraler Lösung unter Abscheidung von Gold zersetzen.

Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Jodwismuthkalium einen zinnoberrothen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Zinnchlorür entstehen schwer lösliche Doppelsalze.

αββ'-Trichlor-γ-amido-α'-oxypyridin, $C_5Cl_3(NH_2)(OH)N$, vergl. pag. 483.

β-Oxypyridin , entsteht beim Schmelzen der entsprechenden Pyridinsulfosäure mit der doppelten Menge Aetzkali (109), sowie beim Erhitzen von β-Aethoxypyridin (aus β-Brompyridin und alkoholischem Kali) mit Jodwasserstoffsäure (110); schwach gelblich gefärbte Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 124·5. Das β-Oxypyridin ist eine schwache, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Base, welche sich unzersetzt sublimiren und destilliren lässt; es wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin, durch nascirenden Wasserstoff (durch Kochen mit Natriumamalgam in wässriger Lösung oder durch Zink und Salzsäure) in Piperidin (?) übergeführt. Die wässrige Lösung, welche beim Kochen mit überschüssigem Eisenchlorid gelbbraune Krystalle absetzt, wird durch Bromwasser in das Bromhydrat des Dibromoxypyridins verwandelt.

Die Hydroxylgruppe muss die β-Stellung einnehmen, weil die Sulfosäure, aus welcher das genannte Oxypyridin durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten wird, sich mittelst der Nitrilreaction in Nicotinsäure überführen lässt (O. Fischer und Renouf). Die Salze des β-Oxypyridins sind meist leicht löslich.

Das **Chlorhydrat** scheidet sich beim Einleiten von trockener Salzsäure in die getrocknete, ätherische Lösung als weisser, krystallinischer Niederschlag ab.

Das **Platinsalz** bildet gelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Das **Oxalat** bildet gelblichweisse, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 175°.

Oxypyridinmethyljodid, $C_5H_4(OH)N \cdot CH_3J$, krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen, gelblich-weissen Nadeln.

Oxypyridinmethyloxydhydrat wird durch Schütteln des entsprechenden Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhalten; die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch.

Oxypyridinmethylchlorid scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Oxydhydrats auf Zusatz von Aether-Alkohol in farblosen Nadeln ab.

Das **Platinsalz**, $(C_5H_4(OH)N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet dicke, orangefarbene Prismen (aus verdünntem Alkohol.

β-Aethoxypyridin, $C_5H_4(OC_2H_5)N$, bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxypyridinkalium mit Bromäthyl (109), sowie beim Erhitzen von β-Monobrompyridin mit alkoholischem Kali (110). Das schon unter 200° siedende β-Aethoxypyridin ist ein farbloses, an der Luft sich rasch gelb färbendes Oel, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und stark alkalisch reagirt.

Das **Platinsalz**, $(C_5H_4(OC_2H_5)N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet bei 192° schmelzende Prismen.

Acetoxypyridin, $C_5H_4(O \cdot C_2H_3O)N$, durch halbstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten, ist ein fast farbloses, bei 210° (uncorr.) siedendes Oel; dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, an Krauseminze erinnernden Geruch und ist in Wasser sowie in Säuren leicht löslich (109).

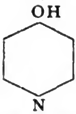
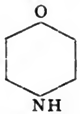
Das Chlorhydrat und das Platinsalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln.

Dibrom-β-oxypyridin, $C_5H_2Br_2(OH)N$, wird aus dem Bromhydrat durch Soda abgeschieden und der Lösung durch Aether entzogen. Dasselbe krystallisirt in weichen, farblosen Nadeln (aus Alkohol und Benzol), welche sich etwas über 200° zersetzen und in Wasser sowie Alkohol sehr leicht, in Benzol fast nicht löslich sind; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Das Bromhydrat, $C_5H_3Br_2(OH)N \cdot HBr$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf eine stark verdünnte wässrige Lösung von β-Oxypyridin; es krystallisirt aus Wasser in voluminösen, pilzartigen, schwer löslichen Gebilden, welche aus kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 58° bestehen (Fischer und Renouf).

Das Chlorhydrat entspricht in seinen Eigenschaften dem Bromhydrat: das Platinsalz sowie das Sulfat bilden leicht lösliche Blättchen; das Oxalat und das Pikrat schwer lösliche farblose, bezw. gelbe Nadeln.

γ-Oxypyridin, γ-Pyridon, Chelamin (Lerch), $C_5H_5NO + H_2O$,

 oder . Chelidammsäure (Ammonchelidonsäure = Oxypyridindicarbonsäure) geht beim Erhitzen für sich auf 250° oder mit Wasser auf 195° unter Kohlensäureabspaltung in γ-Oxypyridin über (111, 112). Dieselbe Verbindung entsteht beim Eindampfen der Chelsäure (Pyrokoman) mit Ammoniak (Lerch), beim Erhitzen der γ-Oxypicolinsäure (aus Komansäure) über ihren Schmelzpunkt (113), sowie beim Schmelzen der γ-Bromnicotinsäure mit Kali (114). Das γ-Oxypyridin bildet farb- und geruchlose, leicht verwitternde Nadeln und Prismen (115) (Lerch), grosse, tafelförmige Krystalle (Lieben und Haitinger), welche krystallwasserhaltig bei 62° (Lerch), 66—67° (Lieben und Haitinger), wasserfrei bei 95—96° (Lerch), 148·5 (Lieben und Haitinger) schmelzen und über 350° fast unzersetzt destilliren. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform schwer, in Aether und Ligroïn fast nicht löslich. Das γ-Pyridon wird durch Zink und Salzsäure sowie durch Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin, durch Einwirkung von Chlorphosphor in γ-Chlorpyridin, von Brom in Dibromoxypyridin übergeführt; es giebt mit Jod in Jodkalium auf Zusatz von Salzsäure einen schwarzen, öligen Niederschlag, auf Zusatz von Sodalösung eine weisse, krystallinische Fällung. Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure erzeugen schwer lösliche Niederschläge, Eisenchlorid bringt eine gelbliche, beim Stehen röthlich werdende Färbung hervor.

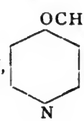
Das nur in concentrirter Lösung schwach alkalisch reagirende Oxypyridin verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_5ON \cdot HCl$, verhält sich wie das entsprechende Pyridinsalz.

Das Platinsalz, $(C_5H_5ON \cdot HCl)_2PtCl + H_2O$, krystallisirt in dunkelgelben, rhombischen Säulen (Lerch); das Platinsalz, $(C_5H_5ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schon an der Luft verwitternde, monokline Krystalle, welche bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen und sich beim Kochen mit Wasser in ein gelbes, schwer lösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_5H_5ON)_2PtCl_4 + (C_5H_5ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ verwandeln (Lieben und Haitinger).

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_5ON \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, scheidet sich aus salzsaurer Lösung in langen, weissen, krystallwasserhaltigen Nadeln ab; das Salz, $C_5H_5ON \cdot HgCl_2$, fällt aus neutraler Lösung als ein weisser, in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

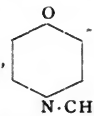
Das Silbersalz, $C_5H_5ON \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$, bildet in Wasser leicht lösliche, rhombische Tafeln, welche sich beim Kochen in wässriger Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzen und beim Erhitzen explodiren.

Methyl-γ-oxypyridin, $C_5H_4(OCH_3)N$, , welches durch Erhitzen

von γ-Chlorpyridin mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung erhalten wird, muss seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach als ein Aether aufgefasst werden (112); es ist ein in Wasser lösliches, stark alkalisch reagirendes Oel von pyridinähnlichem Geruch, welches bei 190·5—191° und 738·3 Millim. Druck siedet. Das Methoxylpyridin verwandelt sich beim Erhitzen auf 220° in geschlossenen Gefässen in das isomere Methyloxypyridin und geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodmethyl in γ-Oxypyridin über. (Das isomere Methyloxypyridin wird durch Jodwasserstoffsäure nicht verändert.)

Jod in Jodkalium erzeugt zuerst einen gelben, dann einen schwarzen Niederschlag, Bromwasser einen anfangs verschwindenden, später sich gelb abscheidenden Niederschlag.

Das Platinsalz bezw. das Quecksilbersalz ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

η-Methyl-γ-oxypyridin, η-Methylpyridon, $C_5H_4ON \cdot CH_3$, ,

dem Methyl-γ-oxypyridin isomer, wird durch 5stündiges Erhitzen von γ-Oxypyridin mit Jodmethyl und Kali auf 100° oder durch Einwirkung von Jodmethyl auf γ-Oxypyridin und nachfolgende Behandlung des Reactionsproduktes mit feuchtem Silberoxyd erhalten (116). Dieselbe Verbindung entsteht aus dem isomeren Methoxylpyridin (s. d.) durch Umlagerung sowie aus der Methylammonchelidonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure (116).

Das η-Methylpyridon ist eine strahlig krystallinische, sehr hygroskopische, schwach alkalisch reagirende Masse, welche über 89° schmilzt und im Vacuum erst über 200° siedet; es bildet mit wenig Wasser ein luftbeständiges Hydrat. Das η-Methyl-γ-oxypyridin giebt mit Bromwasser eine gelbbraune Fällung von Dibrommethyloxypyridin und spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Gegensatz zu dem isomeren Methyl-γ-oxypyridin kein Jodmethyl ab; diese Eigenschaft stützt die Ansicht, dass im Pyridinkern die Methylgruppe an das Stickstoff- und nicht an das Sauerstoffatom gebunden ist, dass dieses Pyridinderivat als eine Pyridon- und nicht als eine Hydroxylverbindung aufzufassen ist.

Das Platinsalz, $(C_6H_7ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, bildet grosse, trikline Krystalle, welche bei 176° unter Zersetzung schmelzen.

Das Gold- und das Quecksilbersalz sind wie das Platinsalz in Wasser leicht löslich.

Methyloxypyridinmethyljodid wird durch Erhitzen der Componenten auf 100° erhalten; nicht hyrgroskopische Krystalle.

Methyloxypyridinmethylchlorid wird aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber gewonnen.

Das Platinsalz, $(C_5H_4ON \cdot CH_3CH_3 \cdot Cl)_2PtCl_4$, bildet gelblich rothe, schmale, dünne, monokline Täfelchen.

η-Aethyl-γ-oxypyridin, $C_5H_4ON \cdot C_2H_5$, wird durch Erhitzen der Aethyloxypicolinsäure (aus Komansäure und Aethylamin) erhalten; hochsiedende, in der Kälte erstarrende Masse (117).

Das Platinsalz, $(C_7H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in rothen Prismen.

η-Phenyl-γ-oxypyridin (Chelanilid), $C_5H_4ON \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Phenylammonchelidonsäure (aus Chelidonsäure und Anilin) (111, 116). Dasselbe bildet lange, farblose, in warmem Wasser und in Alkohol leicht, in

Aether schwer lösliche Nadeln, welche in Säuren zwar löslich sind, aber durch Wasser wieder abgeschieden werden.

ββ'-Dichlor-γ-oxypyridin, $C_5H_3Cl_2ON$, entsteht durch Erhitzen von Dichlorammonchelidonsäure und sublimirt in Nadeln (111). (S. auch Ber. 1890, pag. 1337.)

ββ'-Dibrom-γ-oxypyridin, $C_5H_3Br_2ON$, wird aus Piperidinchlorhydrat durch Erhitzen mit Brom auf 200—220° (118), aus Dibromchelidammsäure durch Abspaltung von Kohlensäure (111, 119), aus γ-Oxypyridin durch Einwirkung von Bromwasser (113, 119) gewonnen. Das ββ'-Dibrom-γ-oxypyridin krystallisirt in Schuppen (aus Wasser) oder in vierseitigen Sternen (aus Alkohol), welche in Aether und in Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Alkalien und concentrirter Salzsäure leicht löslich sind; es wird von verdünnten Säuren nicht aufgenommen und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Das Platinsalz, $(C_5H_3Br_2ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches in langen Nadeln krystallisirt, wird durch Wasser sofort in seine Componenten zerlegt (Hofmann).

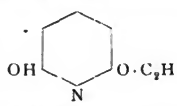
Das Silbersalz, $C_5H_2Br_2AgON$, scheidet sich aus der Lösung des Dibromids in Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat als sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag ab.

Dibrommethyloxypyridin, $C_5H_2Br_2NOCH_3$, durch Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf Dibromoxypyridin bei 100° (118), oder durch Erhitzen von Dibrommethylammonchelidonsäure, $C_5Br_2NO \cdot CH_3 \cdot (COOH)_2$, (unter Abspaltung von Kohlensäure) auf 170° (116) erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 192—193° (Hofmann), 196° (Haitinger und Lieben) schmelzen; dieser Aether ist in Säuren löslich, aber nicht in Alkalien.

b) Dioxypyridine, $C_5H_5O_2N$.

Die Dioxypyridine zeigen in ihrem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Monooxyverbindungen; es sind noch schwache Basen, welche mit Säuren Salze bilden. Durch den Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe tritt jedoch der phenolartige Charakter dieser Pyridinderivate deutlicher hervor und giebt sich durch die Bildung von Alkyläthern, bezw. von Metallsalzen, durch charakteristische Färbungen der wässrigen Lösungen mit Eisenchlorid zu erkennen.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Dioxypyridinen sind bislang nur zwei bekannt.

α-Oxy-α'-oxäthylpyridin, 

, entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen des Monoäthylesters der α-Oxy-α'-oxäthyldinicotinsäure auf 160—180°; die Base selbst ist nicht bekannt.

Das Chlorhydrat ist eine bräunlich gelbgefärbte Krystallmasse, welche in Wasser leicht löslich ist und sich beim Stehen an der Luft unter Graugrünfärbung rasch oxydirt. Die wässrige Lösung reducirt Silbernitrat und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung; auf der Epidermis erzeugt sie nach einiger Zeit violettrothe Flecken (120).

ββ'(?)-Dioxypyridin, $C_5H_3(OH_2)N$, wird durch Schmelzen von pyridindisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat (121) oder durch Erhitzen des Dioxypyridindiäthyläthers (aus Dibrompyridin und alkoholischem Kali) mit Jodwasserstoffsäure (110) gewonnen.

Das ββ'-Dioxypyridin krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, gelblichen Nadeln, welch ½ Mol. Krystallwasser enthalten, aus Amylalkohol in farblosen, allmählich gelblich werdenden, wasserfreien Nadeln, welche bei 237—239° (WEIDEL und BLAU), gegen 255° (KÖNIGS und GEIGY) unter Zersetzung schmelzen und einen süsslich brennenden Geschmack besitzen; es wird von heissem Wasser und Alkohol leicht, von kaltem Wasser und Aether schwer, von Benzol, Ligroïn und Chloroform kaum aufgenommen; in Ammoniak, Alkalien, kohlensauren Alkalien ist es leicht und mit gelber Farbe löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung.

Das Dioxypyridin, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub einen intensiven Pyridingeruch entwickelt, wird von nascirendem Wasserstoff (durch Kochen mit Zink und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung) kaum angegriffen.

Phosphorwolframsäure erzeugt einen gelblichen, Cadmiumchlorid einen schwer löslichen, aus Nädelchen bestehenden Niederschlag (nach längerem Stehen); Quecksilberchlorid, Silbernitrat, basisch essigsaures Blei geben weisse, schwer oder nicht lösliche Fällungen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_5O_2N \cdot HCl$, bildet weisse oder gelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche bei 140° unter Zersetzung sich zu bräunen beginnen und bei 207° geschmolzen sind. In der Lösung des salzsauren Salzes erzeugen Gold- oder Platinchlorid keine Fällungen.

Das Sulfat bildet zerfliessliche Tafeln.

Die Lösung des Natriumsalzes (durch Kochen von Sodalösung mit überschüssigem Dioxypyridin erhalten) giebt mit Bleiacetat, Silbernitrat, mit Kalk und Barytsalzen schwer lösliche Niederschläge.

Monoäthyldioxypyridin, $C_5H_3(OC_2H_5)(OH)N$, wird neben dem Diäthyläther durch 24 stündiges Erhitzen von ββ'-(?)Dibrompyridin mit alkoholischem Kali bezw. Ammoniak auf 160° erhalten. Die Trennung der beiden Aether gründet sich auf die Löslichkeit des Monoäthyldioxypyridins in Kalilauge, aus der es sich beim Einleiten von Kohlensäure wieder abscheidet (110).

Das Monoäthyldioxypyridin bildet farblose, tafelförmige, im Licht sich allmählich gelblich färbende Krystalle, welche bei 127—128° schmelzen und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Der Aether ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol sowie in Aether-Alkohol sehr leicht löslich; er verbindet sich mit Säuren zu Salzen und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Dioxypyridin; die wässrige Lösung reagirt neutral.

Das Nitrat, $C_5H_3(OC_2H_5)(OH)N \cdot HNO_3$, bildet farblose, breite, biegsame, in warmem Wasser leicht lösliche Blätter.

Das Platinsalz, $[C_5H_3(OC_2H_5)(OH)N \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in glasglänzenden, rothgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Dioxäthylpyridin, $C_5H_3(OC_2H_5)_2N$, entsteht neben der Monoäthylverbindung durch Einwirkung von Kali bezw. Ammoniak auf ββ'(?)-Dibrompyridin, sowie fast ausschliesslich durch 48stündiges Erhitzen von Dibrompyridin mit Natriumäthylat (100% Ueberschuss) auf 150° (110).

Der durch das Quecksilbersalz gereinigte Aether (vergl. auch Monoäthyldioxypyridin) ist ein fast farbloses, bei 242—246° und 749·9 Millim. Druck unter starker Zersetzung siedendes Oel von schwachem, pyridinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack; er ist schwerer als Wasser und kaum in demselben

löslich. Das Dioxäthylpyridin wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Dioxypyridin übergeführt.

Das Chlorhydrat und das Nitrat sind zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz, $[C_5H_3(OC_2H_5)_2N\ HCl]_2PtCl_4$, bildet feine, seideglänzende, chromgelbe Nädelchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, aber nicht ganz unzersetzt löslich sind.

Das Quecksilbersalz, $C_5H_3(OC_2H_5)_2N\cdot HCl\cdot HgCl_2$, ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether-Alkohol, sowie in verdünnten Säuren leicht löslich; feine, bei 104·5—106° schmelzende Krystalle.

Dioxypyridin, Pyrokomenaminsäure, $C_5H_3(OH)_2N + H_2O$, wird durch 3 tägiges Erhitzen von Komenaminsäure (Dioxypicolinsäure) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 270° erhalten; das zum Theil noch unveränderte Ausgangsmaterial sowie das entstandene Dioxypyridin werden aus dem Reactionsprodukte mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem eingeengten Destillate die Komenaminsäure durch Wasser, die Pyrokomenaminsäure durch Ammoniumacetat abgeschieden (122).

Das Dioxypyridin krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche ihr Krystallwasser neben Schwefelsäure verlieren und ohne zu schmelzen über 250° sich zersetzen; es ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nicht löslich. Die Pyrokomenaminsäure giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung und löst sich leicht in Alkalien und Säuren.

Das Bromhydrat bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Aethyldioxypyridin, Aethylpyromekonaminsäure, $C_7H_9NO_2$, entsteht aus Aethylkomenaminsäure, $C_8H_9NO_4 + 2H_2O$, durch Erhitzen auf 210° und aus Monoacetylpyromekonaminsäure durch Kochen mit Wasser (123).

Dasselbe bildet farblose, bei 166° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich sind; mit Eisenchlorid entsteht eine charakteristische violette Färbung.

Das Aethyldioxypyridin, welches beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure selbst bei 240° noch keine Zersetzung erleidet, wird durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat oder durch Reduction mittelst Natriumamalgam vollständig zerstört. Da der Stickstoff in diesem Falle zusammen mit der Alkylgruppe als Aethylamin austritt, so folgt daraus, dass schon im Pyridinkern eine Bindung dieser Atomgruppen bestanden hat. Das Aethyldioxypyridin sowie das entsprechende Dioxypyridin sind demnach als Pyridonverbindungen aufzufassen.

Das Chlorhydrat bildet seideglänzende, bei 190—195° schmelzende Krystalle, das Quecksilberdoppelsalz farblose, flache Nadeln (aus Wasser).

Acetyläthylpyromekonaminsäure, $C_9H_{11}NO_3$, entsteht beim Erhitzen von Aethylkomenaminsäure mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure.

Die farblosen, aus Benzol umkrystallisirten Prismen enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, welches bei 80° entweicht; Schmp. 140°. Die Acetylverbindung wird durch Kochen mit Wasser in Aethyldioxypyridin und Essigsäure zerlegt.

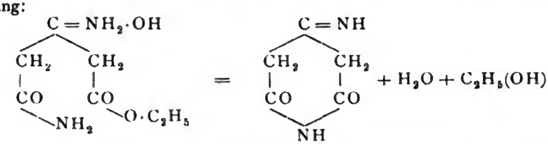
$\alpha\alpha'$-Dioxy-γ-amidopyridin, $\alpha\alpha'$-Diketo-γ-imidopiperidin(?), Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$, wird durch Kochen von β-Oxyamidoglutaminsäureäthylester mit Natriumcarbonat erhalten und aus der Lösung durch überschüssige Essigsäure als sandiges, nahezu farbloses Pulver abgeschieden (124, 125).

Das Glutazin bildet farblose, rektanguläre Tafeln oder Bündel von zugespitzten

Krystallen mit gezähnten Ecken, bisweilen auch salmiakähnliche Aggregate, welche bei ungefähr 300° unter Zersetzung schmelzen und sauer reagiren; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Alkokol sehr wenig, in allen anderen neutralen Lösungsmitteln, sowie in Essigsäure nicht löslich. Das αα'-Diketo-γ-imidopiperidin zersetzt in der Wärme lösliche und unlösliche Carbonate und bildet Salze, welche ihrerseits wieder in der Kälte durch die Kohlensäure zerlegt werden; diese Salze erleiden schon beim Stehen an der Luft eine langsame Zersetzung, indem sie in eine dunkelgrüne, unlösliche Substanz übergehen, welche von Alkalien mit Purpurfarbe aufgenommen wird. Das Glutazin zeigt trotz seiner sauren Reaction auch basische Eigenschaften; es löst sich in verdünnten Mineralsäuren unverändert auf und bildet mit diesen krystallisirbare Salze. Die neutrale Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe, beim Erwärmen dunkelgrün werdende Färbung; Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben, krystallinischen, bei gelindem Erwärmen oder beim Stehen an der Luft grün werdenden Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln von Pentabromacetylacetamid, $CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$, ab, ein Beweis dafür, dass eine Sprengung des Pyridinkerns eingetreten ist.

Das Glutazin wird durch Salpetersäure oxydirt, durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin, durch kochende, verdünnte Schwefelsäure in Trioxypyridinanhydrid, durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in ein Gemenge von Dichlordioxyamidopyridin, Trichloroxyamidopyridin, Trichloramidopyridin und Tetrachloramidopyridin übergeführt; bei der Destillation mit Zinkstaub konnte kein Pyridin erhalten werden.

Die Constitution, welche sich für das Glutazin aus der Bildungsweise (aus β-Oxyamidoglutaminsäureäthylester) ergiebt und sich durch folgende Strukturgleichung:



veranschaulichen lässt, erklärt die Bildung von Nitronitroso-, Oxim- bezw. Hydrazin-, Acetyl- bezw. Dibenzoylverbindungen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_6N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, durch Auflösen von Glutazin in concentrirter Salzsäure erhalten, bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden und ihr Krystallwasser bei 100° unter theilweiser Zersetzung verlieren.

Das Sulfat bildet farblose, in schwefelsäurehaltigem Wasser mässig lösliche Prismen.

Die in Wasser äusserst leicht löslichen Ammonium-, Natrium- und Baryumsalze färben sich an der Luft bald grün; das Ammoniumsalz giebt beim Sieden oder Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak ab.

Das Silbersalz, $C_5H_5N_2O_2Ag + xH_2O$, verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure; farblose, am Licht oder beim Erhitzen sich dunkel färbende Blättchen.

Monoacetylglutazin, $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$, wird aus dem entsprechenden Chlorhydrat durch Umsetzung mittelst Natriumacetat erhalten. Diese dem Glutazin überaus ähnliche Verbindung krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Tafeln, welche in reinem Zustande farblos sind, gewöhnlich aber einen Stich ins Grünliche besitzen; sie färbt sich beim Erhitzen auf 230° dunkel und schmilzt

bei 285—290°. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid in der Kälte keine oder nur eine schwache Braunfärbung, beim Erwärmen entsteht ein glänzendes Violett. Das Monoacetylglutazin verhält sich wie eine einbasische Säure; es löst sich leicht in Alkalien, aber schwer in Säuren; es reagirt nicht mit Hydroxylamin (124).

Das Chlorhydrat, $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2 \cdot HCl$, entsteht durch Erhitzen von Glutazin mit Acetylchlorid auf 100—120°; farblose Krystallmasse, welche in Alkohol leicht löslich ist und durch Wasser zersetzt wird.

Das Ammoniumsalz, $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2O_2 + H_2O$, krystallisirt aus überschüssigem, warmem Ammoniak in durchscheinenden, sechsseitigen Platten, welche in kaltem Wasser mässig, in Alkohol aber nicht löslich sind; es zerfällt bei schwachem Erwärmen in Monoacetylglutazin, Ammoniak und Wasser. —

Das Silbersalz ist unlöslich und unbeständig; das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. —

Dibenzoylglutazin, $C_5H_4(C_6H_5CO)_2N_2O_2$, wird durch 2—3stündiges Erhitzen von Glutazin mit überschüssigem Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur erhalten (125). Glänzende, bräunlich gefärbte, in Alkohol schwer, in Wasser und Alkalien nicht lösliche Blättchen (aus Essigsäure) vom Schmp. 215 bis 216°.

Nitroderivate des Glutazins (125).

Nitroglutazin und Dinitroglutazin entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Salz- oder Salpetersäure versetzte Glutazinlösung. Dieselben scheiden sich in gelben Blättchen oder Nadeln ab und lassen sich durch wiederholte Krystallisation von einander trennen.

Nitroglutazin bildet orangegelbe Blättchen (aus Wasser), welche sich zwischen 170—180°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Dinitroglutazin scheidet sich aus Wasser in gelben Blättchen ab, welche sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Beide Nitroverbindungen geben mit Zink und Essigsäure farblose, an der Luft sich roth färbende Lösungen; beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak, und es entstehen schwer lösliche Alkalisalze, welche in verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren, beim Erhitzen explodiren und sich wahrscheinlich von Nitroderivaten des Trioxypyridins ableiten.

Von dem Nitronitrosamin, $C_5H_4(NO_2)(NO)N_2O_2$, ist nur das Natriumsalz, $C_5H_3(NO_2)(NO)N_2O_2Na + xH_2O$, bekannt; dasselbe wird durch Eintragen von Glutazin (in verdünnter Natronlauge gelöst) und Natriumnitrit in verdünnte Essigsäure erhalten; rothviolette, viel Krystallwasser enthaltende Nadeln. Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Säuren fällen grüngelbe Nadeln. —

Das Natriumsalz des Dinitronitrosamins, $C_5H_2(NO_2)_2(NO)N_2O_2Na$, scheidet sich beim Erwärmen des vorhin beschriebenen Natriumsalzes in essigsaurer Lösung unter Zusatz von überschüssigem Natriumnitrit als schweres, zinnoberroth gefärbtes Krystallpulver ab, welches in Wasser schwer, in Alkalien leicht löslich ist.

Das Calciumsalz, $(C_5N_5O_7)_2Ca_3$, fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium als gelber, krystallinischer Niederschlag.

αα'-Diketo-γ-oximidopiperidin(?), das Oxym des Glutazins, $C_5H_5NO_2(NOH) + H_2O$, scheidet sich beim Erwärmen von Trioxypyridin (unter Austritt von Wasser) oder von Glutazin (unter Abspaltung von Ammoniak) mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung als schweres, farbloses, sandiges Pulver ab, welches aus durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln besteht.

Das Monoxym, welches beim Entweichen des Krystallwassers seine Durchsichtigkeit verliert, färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt bei 194—196° unter plötzlicher Gasentwicklung; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig, in Alkohol und Aether nur wenig, in Chloroform nicht löslich. Leicht löst es sich dagegen in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren, in denen es nicht löslich ist, wieder abgeschieden. Die Lösungen des αα'-Diketo-γ-oximidopiperidins, besonders die alkalischen, sind anfangs farblos, nehmen aber beim Stehen oder Erhitzen verschiedene Färbungen an, welche von der Natur und der Concentration des Lösungsmittels abhängig sind. Das Oxym wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure leicht zersetzt und in Trioxypyridin und Hydroxylamin gespalten (124).

Das Chlorhydrat, $C_5H_5NO_2(NOH)\cdot HCl$, durch Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf das Oxym erhalten, bildet in Alkohol lösliche, rhombische Platten, welche durch Erhitzen auf 90° oder durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

Die entsprechende Phenylhydrazinverbindung, $C_5H_5NO_2(N_2HC_6H_5)$, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glutazin (unter Abspaltung von Ammoniak) oder Trioxypyridin (unter Austritt von Wasser). Das Hydrazin bildet farblose, dem Glutazin völlig ähnliche Tafeln (aus Alkohol), welche sich bei 220° dunkel färben und bei 230° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen; es ist in heissem Alkohol und in Alkalien leicht, in heissem Wasser und in kaltem Alkohol schwer, in verdünnten Säuren fast gar nicht löslich (124).

Gechlorte Glutazinderivate (124).

ββ'-Dichlor-αα'-dioxy-γ-amidopyridin (?). Dichlorglutazin, $C_5H_4Cl_2O_2N_2$, entsteht neben αββ'-Trichlor-α'-oxy-γ-amidopyridin, αβα'-Trichlor-γ-amidopyridin und αββ'α'-Tetrachlor-γ-amidopyridin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin.

Ueber die Darstellung und Trennung der genannten Verbindungen berichten v. PECHMANN und STOKES (124) folgendes: »Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einer dünnen Paste angerührt und die 6—7 fache Menge Phosphorpentachlorid nach und nach zugegeben. Wenn die Reaction nachlässt, wird die mit Rückflusskühler versehene Flasche im Oelbade 2—3 Stunden oder so lange erhitzt, bis der Inhalt eine nahezu klare Flüssigkeit bildet. Das Oxychlorid und unverändertes Pentachlorid werden dann soweit abdestillirt, bis der Rückstand nahezu fest geworden ist und die Temperatur des Oelbades ungefähr 200° beträgt. Darauf fügt man Wasser unter Abkühlung hinzu und lässt stehen, bis alles rückständige Oxychlorid zersetzt ist. Trichloroxyamido- und Tetrachloramidopyridin bleiben dann meistens im unlöslichen Rückstande und werden durch Kochen mit verdünntem Alkali von einander getrennt, welches nur das erstere auflöst und beim Ansäuren wieder abscheidet; beide werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das saure Filtrat von dem ursprünglichen Gemisch lässt nach dem Alkalischmachen Trichloramidopyridin fallen, das aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das alkalische Filtrat giebt beim Ansäuern mit Essigsäure Nadeln, welche entweder aus Dichlordioxyamidopyridin allein bestehen, das aus Wasser umkrystallisirt wird, oder aus einem Gemisch von diesem und Trichloroxyamidopyridin, welche von einander durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können, worin ersteres löslicher ist.«

Das ββ'-Dichlor-αα'-dioxy-γ-imidopyridin krystallisirt in kurzen, flachen, farblosen Nadeln (aus Wasser), welche bei 241·5° unter Zersetzung schmelzen; es ist in heissem Wasser und in Alkohol schwer, in Alkalien und in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Mit Bromwasser giebt das Dichlorglutazin einen farblosen, aus sternförmig gruppirten Krystallen bestehenden Niederschlag. —

Dichlor-α-oxyäthoxy-γ-amidopyridin, $C_5H_2Cl_2(OH)(OC_2H_5)N_2$, entsteht neben Dichlor-α-diäthoxy-γ-amidopyridin durch 3—4 stündiges Erhitzen

von $\alpha\alpha'\beta\beta'$-Tetrachlor-γ-amidopyridin mit überschüssigem, alkoholischem Natriumäthylat auf 190°; nachdem der Röhreninhalt durch Wasser zersetzt ist, lässt sich der alkalischen Lösung zunächst das neutral reagirende Dichlordiäthoxyamidopyridin durch Schütteln mit Aether entziehen. Das in Lösung bleibende, sauer reagirende Dichloroxyäthoxyamidopyridin scheidet sich beim Ansäuern krystallinisch ab und wird mit Aether aufgenommen. Dieselbe Verbindung wird in geringer Menge auch durch 3—4stündiges Erhitzen von Trichloroxyamidopyridin oder Dichlordiäthoxyamidopyridin mit alkoholischem Natriumäthylat auf 190° erhalten.

Das Dichlor-α-oxyäthoxy-γ-amidopyridin krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in spröden, flachen Nadeln, welche bei 161·5° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; es ist in Alkohol, Aether und in Alkalien leicht, in heissem Wasser schwer, in verdünnten Säuren nicht löslich. Die Oxyäthoxyverbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid einen bei 175° schmelzenden Körper.

Das Natriumsalz bildet glänzende, rhombische Tafeln.

Dichlor-α-diäthoxy-γ-amidopyridin, $C_5H_2Cl_2(OC_2H_5)_2N_2$ (Darstellung vergl. Dichlor-α-oxyäthoxy-γ-amidopyridin), bildet lange, farblose Nadeln, die bei 98° schmelzen, leicht sublimiren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren nicht löslich. Beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht Rothfärbung.

$\alpha\beta\beta'$-Trichlor-α'-oxy-γ-amidopyridin, $C_5Cl_3(HO)(NH_2)N$ (vergl. auch pag. 473; Darstellung s. $\beta\beta'$-Dichlor-$\alpha\alpha'$-dioxy-γ-amidopyridin), entsteht in geringer Menge auch beim Erhitzen von β-Oxyamidoglutaminsäureäthylester mit Phosphorpentachlorid. Dasselbe bildet flache, farblose Nadeln (aus Alkohol), welche bei 282° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, sowie in heissem Benzol schwer, in Ligroïn nicht löslich; es wird von concentrirter Salz- bezw. Schwefelsäure aufgenommen und daraus durch Wasser grösstentheils wieder abgeschieden. Das Trichloroxyamidopyridin ist eine schwache einbasische Säure, welche lösliche Carbonate bei schwachem Erwärmen zersetzt und mit Eisenchlorid nur beim Kochen eine Rothfärbung giebt; es wird durch Phosphorpentachlorid bei 150° in Tetrachloramidopyridin übergeführt, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bezw. Salzsäure bei hoher Temperatur oder durch Schmelzen mit Alkali vollständig zersetzt.

Das Natriumsalz, $C_5H_2Cl_3ONaN_2$, bildet krystallwasserhaltige Nadeln oder krystallisirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln; die Lösung giebt mit Bleiacetat eine amorphe, weisse Fällung, mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag oder eine dichte, durchscheinende Gallerte.

Das Baryumsalz bildet schwer lösliche Prismen; das Ammoniumsalz dissociirt vollständig beim Eindunsten.

$\alpha\beta\beta'$-Trichlor-α'-äthoxy-γ-amidopyridin, $C_5Cl_3(OC_2H_5)(NH_2)N$, entsteht durch 2 stündiges Kochen von Tetrachloramidopyridin mit überschüssigem, alkoholischem Natriumäthylat oder durch Erhitzen des wasserfreien Trichloroxyamidopyridinnatriumsalzes mit Jodäthyl und Alkohol. Es bildet farblose, bei 83° schmelzende Nadeln, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind und unzersetzt sublimiren; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Ligroïn mässig, in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren nicht löslich.

$\alpha\alpha'\beta$-Trichlor-γ-amidopyridin, $C_5HCl_3(NH_2)N$ (Darstellung siehe $\beta\beta'$-Dichlor-$\alpha\alpha'$(?)-dioxy-γ-amidopyridin), bildet eine verfilzte Masse langer, zarter,

farbloser Nadeln (aus Wasser), welche bei 157·5° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Es ist in Alkohol und in verdünnter Salzsäure leicht, in Wasser schwer, in Alkalien nicht löslich. Mit Bromwasser entsteht wahrscheinlich Monobromtrichloramidopyridin; flache, farblose, bei 223° schmelzende Nadeln (aus Alkohol).

αα'ββ'-Tetrachlor-γ-amidopyridin, $C_5Cl_4(NH_2)N$ (Darstellung siehe ββ'-Dichlor-αα'(?)-dioxy-γ-amidopyridin), bildet farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle, welche bei 212° schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist in heissem Alkohol und Benzol mässig, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Es wird von Alkalien nicht, von Salzsäure in geringer Menge, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen.

Das Tetrachloramidopyridin liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° ein Jodadditionsprodukt (schwarze Krystalle vom Schmp. 80°), welches durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Alkali in farblose Nadeln (Dichloramidopyridin?) verwandelt wird. Dieselben schmelzen bei 157·5°, sind in heissem Wasser mässig löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig; der Dampf besitzt einen schwachen Pyridingeruch.

Das Tetrachloramidopyridin wird durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (6 Stunden auf 300—350°) in Pyridin, durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Trichloräthoxyamidopyridin übergeführt.

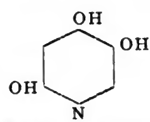
Das Platinsalz des Dichloramidopyridins, $[C_5H_2Cl_2(NH_2)N\cdot HCl]_2PtCl_4$ (?), bildet krystallwasserhaltige, schwer lösliche Nadeln, welche bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, sich zersetzen.

Zersetzungsprodukte des Glutazins.

Durch Einwirkung von Bromwasser auf Glutazin in saurer Lösung entsteht Pentabromacetylacetamid, $CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot NH_2$ (vergl. pag. 480); farblose, sich leicht zersetzende Nadeln oder Prismen (aus Chloroform) vom Schmp. 148° (nicht constant).

c) Trioxypyridine, $C_5H_2(OH_3)N$.

Von den der Theorie nach möglichen, 6 isomeren Trioxypyridinen sind nur zwei bekannt, die Pyromekazonsäure von OST und das αγα'-Trioxypyridin von STOKES und v. PECHMANN.

αγβ'-Trioxypyridin, Pyromekazonsäure, 

, entsteht aus der Oxypyromekazonsäure (Tetraoxypyridin), durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure (126) oder vortheilhafter durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Pyromekazon (Trioxypyridinchinon?), von Ammoniak auf Oxykomensäure, sowie beim Erhitzen der gleichzeitig dabei entstehenden Oxykomenaminsäure (Trioxypicolinsäure) auf 150°.

Das αγβ'-Trioxypyridin krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, welche beim Erhitzen zum Theil sublimiren. Es ist in Säuren leicht, in kaltem Wasser sowie in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Die sauer reagirende Pyromekazonsäure reducirt Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, mit Chlorbaryum und Ammoniak farblose, allmählich kornblumblau werdende Niederschläge.

Die Annahme, dass in diesem Trioxypyridin die Hydroxylgruppen die $\alpha\gamma\beta'$-Stellung einnehmen, stützt sich auf die Beobachtung, dass dasselbe bei vorsichtiger Oxydation mittelst Salpetersäure in ein chinonartiges Derivat, das Pyromekazon, übergeht, und weiter auf die Thatsache, dass die Komensäure, $C_5H_2(OH)O_2COOH$, welche auch für die Pyromekazonsäure das Ausgangsmaterial bildet, sich in geeigneter Weise in γ-Oxypicolinsäure überführen lässt. Demnach müssen in dem Pyromekazonsäuremolekül zwei Hydroxylgruppen, da sie in p-Stellung zu einander stehen sollen, die $\alpha\beta'$- oder was dasselbe ist, die $\alpha'\beta$-Stellung einnehmen; die γ-Stellung der dritten Hydroxylgruppe ist durch das Experiment bedingt (124).

Das Chlorhydrat, $C_5H_2(OH)_3N \cdot HCl + H_2O$, bildet kleine, durch Wasser sofort zersetzliche Nadeln.

Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_2(OH)(OC_2H_3O)_2N$, wird durch Erhitzen von Pyromekazonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150 bis 200° erhalten (Ost).

Kleine, durch Wasser bezw. Salzsäure zersetzliche Prismen vom Schmp. 153 bis 155° (Ost).

Brompyromekazonsäure, $C_5HBr(OH)_3N$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes $\alpha\gamma\beta'$-Trioxypyridin (Ost).

Die nadelförmigen Krystalle geben mit Eisenchlorid, Silberlösung und ammoniakalischer Chlorbaryumlösung die bei dem Trioxypyridin beschriebenen Reactionen.

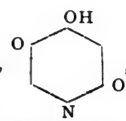
Das Chlorhydrat bildet derbe Nadeln, die durch Wasser oder beim Erhitzen auf 100° ihre Salzsäure verlieren.

Nitropyromekazonsäure, $C_5H(OH)_3(NO_2)N$, wird aus dem Nitropyromekazon durch Erwärmen mit Wasser oder durch Reduction mittelst wässriger, schwefliger Säure erhalten (Ost).

Die in Wasser schwer löslichen, goldgelben Blättchen reagiren stark sauer und geben mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

Das Natriumsalz, $C_5H_3O_5N_2Na$, bildet breite, gelbe Nadeln.

Trioxypyridinchinon, Pyromekazon, $C_5H_2(OH)O_2N$,

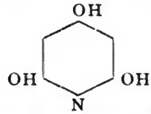


entsteht durch Oxydation von in Aether suspendirter Pyromekazonsäure mittelst Salpetersäure (122). Dasselbe krystallisirt aus Methyl- oder Aethylalkohol in farblosen Nadeln, welche ein Molekül Krystallalkohol enthalten. Das in Wasser leicht lösliche Pyromekazon giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit ammoniakalischem Chlorbaryum einen carminrothen Niederschlag. Das Chinon färbt die Epidermis schmutzigviolett und wird durch schweflige Säure in Pyromekazonsäure zurückverwandelt.

Pyromekazonhydrat, $C_5H_5O_4N$(?), krystallisirt aus der kalten, wässrigen Lösung von Pyromekazon in kleinen, glänzenden, schwer löslichen Octaëdern (Ost).

Nitropyromekazon, $C_5H(OH)NO_2O_2N + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig gelöste Pyromekazonsäure; es bildet fast farblose, compakte Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 100° sich zersetzen. Eine wässrige Lösung von Nitropyromekazon

verwandelt sich beim Stehen oder durch Reduction mit schwefliger Säure in Nitropyromekazonsäure (122).

αγα'-Trioxypyridin,  .

Darstellung. Das Chlorhydrat wird aus dem Glutazin durch 3—4 Minuten andauerndes Kochen mit concentrirter Salzsäure erhalten und aus dem rasch zur Trockne eingedampften Reactionsprodukte mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Syrup wird mit wenig Wasser vermischt und vorsichtig durch Natronlauge (0·3 Grm. NaOH für jedes Gramm Glutazin) zerlegt (124).

Das αγα'-Trioxypyridin ist ein schweres, gelbliches, sandiges Pulver, welches aus mikroskopischen Prismen oder Nadeln besteht und nur im trocknen Zustande beständig ist. Es färbt sich beim Erhitzen auf 100° tief gelb, bei 220—230° unter Aufblähen und Wasserverlust orange; es ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in allen anderen neutralen Lösungsmitteln nicht löslich. Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet sich unter fast vollständiger Verkohlung nur wenig Pyridin, mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrothe, beim Stehen oder Erwärmen gelblich werdende Färbung. Das αγα'-Trioxypyridin zeigt viele Analogien mit dem Phloroglucin, dessen drei Sauerstoffatome dieselbe relative Stellung einnehmen; es wird durch Einwirkung von Ammoniak in Glutazin, durch Bromwasser in Pentabromacetylacetamid verwandelt, während Phloroglucin durch Ammoniak in Phloramin, durch Chlor in Dichloressigsäure übergeführt wird. Beide Körper gleichen sich ferner in der Fähigkeit, Anhydride, Oxyme und Phenylhydrazone bilden zu können. Das Trioxypyridin, welches stark sauer reagirt und Carbonate schon in der Kälte zersetzt, scheint einbasisch zu sein. Die Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt; die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden lösen sich in Wasser sehr leicht; ihre Lösungen färben sich an der Luft schnell dunkel grün.

Das Ammoniumsalz bildet dicke Prismen, das Baryumsalz, $(C_5H_4O_3N)_2Ba$, ist nur in wässriger Lösung bekannt.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das Oxym und Hydrazon sind bereits als Derivate des Glutazins beschrieben.

Trioxypyridinanhydrid, $C_{10}H_8O_5N_2$, entsteht durch 4 Minuten währendes Kochen von Glutazin (1 Thl.) mit 10proc. Schwefelsäure (20 Thle.); die heisse Lösung wird mit concentrirtem Barytwasser übersättigt, und das Trioxypyridinanhydrid aus dem Filtrate vom Baryumsulfat durch Essigsäure als saures Baryumsalz abgeschieden. Letzteres wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, welches dem zur Trockne eingedampften Rückstande durch absoluten Alkohol entzogen wird. Das Chlorhydrat verliert beim wiederholten Eindampfen mit Wasser die gesammte Salzsäure und hinterlässt das Anhydrid als lose, fleischfarbene Masse, welche aus mikroskopischen Prismen besteht (124).

Das Trioxypyridinanhydrid ist sehr beständig und schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung; es ist in einem Ueberschuss von Barytwasser sowie von Alkalien leicht, in heissem Wasser langsam, in anderen neutralen Lösungsmitteln und in Eisessig nicht löslich. Das Anhydrid verwandelt sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Trioxypyridin und giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von fleischfarbenen Nadeln, welche durch siedendes Wasser nicht zersetzt werden.

Das Chlorhydrat und das Sulfat bilden Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden.

Die neutralen Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich und ihre Lösungen oxydiren sich an der Luft; sie werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, durch Essigsäure aber in die sauren Salze übergeführt.

Das saure Natrium- und Ammoniumsalz bilden gelbe Prismen; das saure und neutrale Silbersalz sind unlösliche Niederschläge.

Das neutrale Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung, $C_{10}H_6O_5N_2Ba$.

Das saure Baryumsalz, $(C_{10}H_7O_5N_2)_2Ba + 4H_2O$, (vergl. Darstellung des Anhydrids), scheidet sich als gelbes Pulver oder in schmalen, gelben Prismen ab, welche sich nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in Alkalien lösen.

d) Tetraoxypyridine, $C_5H(OH)_4N$.

Es ist bislang nur ein Tetraoxypyridin bekannt.

Tetraoxypyridin, Oxypyromekazonsäure, $C_5H(OH)_4N$.

Darstellung. Nitrosodipyromekazonsäure wird durch Reduction mittelst schwefliger Säure in eine Doppelverbindung, Pyromekonsäure-Oxypyromekazonsäure, übergeführt, welche schon beim Kochen mit Chloroform in die Componenten zerfällt; nur die Pyromekonsäure geht in Lösung (122, 126).

Die Oxypyromekazonsäure krystallisirt wasserfrei in kurzen, dicken Prismen, mit einem Molekül Krystallwasser in blendend weissen Nadeln, mit 2 Mol. Krystallwasser in voluminösen Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform nicht löslich sind. Das Tetraoxypyridin ist eine einbasische Säure, welche durch Alkalien unter Bildung von unbeständigen, bei Luftzutritt sich blau färbenden Niederschlägen zersetzt wird; durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure oder mittelst Jodwasserstoffsäure entsteht Pyromekazonsäure. Es wirkt stark reducirend und giebt mit Eisenchlorid eine intensive, schmutzigviolette Färbung.

Das Chlorhydrat, $C_5H_5O_4N \cdot HCl$, scheidet sich in farblosen, harten Krusten ab, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das Jodhydrat verhält sich ebenso.

Das saure Natriumsalz, $C_5H_4NO_4Na + C_5H_5NO_4$, bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, das entsprechende Kaliumsalz grosse Prismen; das neutrale Calciumsalz, $(C_5H_4NO_4)_2Ca$, ist ein amorpher, beim Erhitzen krystallinisch werdender Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Das saure Thalliumsalz bildet schwer lösliche, farblose Nadeln.

Pyromekonsäure-Oxypyromekazonsäure, $C_5H_4O_3 \cdot C_5H_5O_4N$. Darstellung und Eigenschaften, vergl. Oxypyromekazonsäure.

Monokline, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln.

D. Nitrile, $C_5H_4N \cdot CN$.

Von den drei theoretisch möglichen, isomeren Pyridinnitrilen ist nur bekannt das

β-Cyanpyridin, $C_5H_4N \cdot CN$, wird durch trockne Destillation von β-pyridinsulfosaurem Natrium mit Cyankalium erhalten und dem mit Natronlauge versetzten Destillate durch Aether entzogen (127).

Das β-Cyanpyridin bildet zolllange, glänzende Prismen (aus Pyridin) oder weisse, aus zusammengehäuften Nadeln bestehende Krystallaggregate (aus Ligroïn), welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigen und bei 48—49° schmelzen; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn etwas schwerer löslich. Das Nitril wird durch concentrirte Salzsäure bei 110 bis 120° verseift und in die entsprechende Pyridinmonocarbonsäure, das ist Nicotinsäure, übergeführt.

Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, das Platindoppelsalz concentrisch gruppirte, wenig gelb gefärbte, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

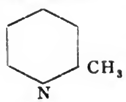
Picoline,*) C_6H_7N.

Die drei der Theorie nach möglichen isomeren Methylpyridine sind bekannt.

ANDERSON (1) entdeckte 1846 im Steinkohlentheer eine Base, C_6H_7N, der er ihrer Entstehung wegen den Namen Picolin (*pix* = Pech, *oleum* = Oel) beilegte. Dieselbe Base wurde später auch im Thieröl sowie in den Destillationsprodukten des bituminösen Schiefers von Dorsetshire [WILLIAMS (2)] und des irischen Torfes (3) aufgefunden. Picolin entsteht ferner bei der trocknen Destillation von Cinchonin mit Kali [WILLIAMS (4)], und beim Hindurchleiten von Nicotindampf durch glühende Röhren [CAHOURS und ÉTARD (5)]; dieser Zerfall des Nicotins erklärt das Vorkommen von Picolin im Tabakrauch (6).

Das so gewonnene Picolin, welches ANDERSON, WILLIAMS, THENIUS (7), DEWAR (8), RAMSAY (9), THORPE (10), GLADSTONE (11), RICHARD (12), beschrieben und untersucht haben, war kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der verschiedenen isomeren Methylpyridine. Erst WEIDEL (13) gelang die Isolirung von zwei Methylpyridinen mit Hülfe ihrer Platindoppelsalze, nachdem er durch Oxydation des Thierölpicolins zu Picolin- resp. Nicotinsäure das Vorhandensein der entsprechenden Basen nachgewiesen hatte. Diese Untersuchungen, welche sich bald auch auf das Picolin des Steinkohlentheers ausdehnten, wurden von JACOBSEN und REIMER (14), GOLDSCHMIDT und CONSTAM (15), LADENBURG und ROTH (16), LANGE (17), OST (18), SCHULZE (19), MOHLER (20) bestätigt, beziehungsweise weiter geführt.

Das Resultat dieser Forschungen ist der Nachweis der drei isomeren Methylpyridine im Thieröl, sowie im Steinkohlentheer.

α-Picolin, α-Methylpyridin, 

, wurde von WEIDEL (13) aus dem sogen. Thierölpicolin mit Hülfe des Platindoppelsalzes und auf dieselbe Weise von GOLDSCHMIDT und CONSTAM (15) aus den Pyridinbasen des Steinkohlentheers abgeschieden; rein wurde es erst von LADENBURG und LANGE erhalten (17).

---

*) 1) ANDERSON, Transact. of the Royal Soc. of Edinburg 16, part. 2, pag. 123; Ann. chem. pharm. 60, pag. 86. 2) WILLIAMS, Chem. soc. Journ. 7, pag. 97; Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 467. 3) CHURCH u. OWEN, Phil. Mag. (4) 20, pag. 110; Jahresber. 1860, pag. 359; Journ. f. pr. Chem. 83, pag. 224. 4) WILLIAMS, Transact. of the Royal soc. of. Edinb. 21, pag. 309. 5) CAHOURS u. ÉTARD, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 449; Compt. rend. 90, pag. 275. 6) VOHL u. EULENBERG, Arch. Pharm. (2) 147, pag. 130. 7) THENIUS, Inaug.-Dissert. Götting. 1861. 8) DEWAR, Bull. soc. chim. (2) 15, pag. 271. 9) RAMSAY, Phil. Mag. (5) 2, pag. 269; (5) 4, pag. 241; Chem. soc. Journ. 35, pag. 463 u. 696; Jahresber. 1879, pag. 46. 10) THORPE, Chem. Soc. Journ. 37, 222 u. 223. 11) GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 11, pag. 54. 12) RICHARD, Bull. soc. chim. 32, pag. 488; Ber. 1880, pag. 197. 13) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 1989. 14) JAKOBSEN u. REIMER, Ber. 1883, pag. 2604. 15) GOLDSCHMIDT u. CONSTAM, Ber. 1883, pag. 2976. 16) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 47; Ann. chem. pharm. 247, pag. 1 u. ff. 17) Ann. chem. pharm. 247, pag. 6. 18) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 257; Ber. 1883, pag. 1373. 19) SCHULZE, Ber. 1887, pag. 413. 20) MOHLER, Ber. 1888, pag. 1009. 21) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 22) SEYFFERTH, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 257. 23) DÜRKOPF u. SCHLAUGK, Ber. 1887, pag. 1660; Ber. 1888, pag. 294. 24) STOEHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 420; Ber. 1890, Rf. pag. 745. 25) LACHOWICZ u. BANDROWSKI, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 510. 26) GARDNER, Ber. 1890, pag. 1587. 27) BAURATH, Ber. 1887, pag. 2719; Ber. 1888, pag. 818. 28) BUTTER,

Die α-Stellung der Methylgruppe im Pyridinkern wurde durch Oxydation der Base zu Picolinsäure nachgewiesen.

Synthetisch entsteht das α-Methylpyridin neben γ-Picolin durch einstündiges Erhitzen von Pyridiniummethyljodür (Additionsprodukt von Pyridin und Jodmethyl) auf 300° (21), von Monochlorpicolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor (22); ferner bildet es sich durch Abspaltung von Kohlensäure aus der α'-Methylnicotinsäure, sowie als Nebenprodukt bei der Condensation von Paraldehyd mit Aldehydammoniak (23).

Das α-Picolin wird aus dem Picolin des Steinkohlentheers am vortheilhaftesten nach der Vorschrift von LADENBURG gewonnen.

Darstellung: 50 Grm. der Fraction 128—134° werden in 170° Grm. verdünnter, etwa 11 proc. Salzsäure gelöst und mit einer heissen Lösung von 312 Grm. Sublimat in 4500 Grm. Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Quecksilberdoppelsalz in grossen, glänzenden Prismen und Blättern aus, welches nach einigen Stunden abfiltrirt werden muss, weil alsdann das Pyridindoppelsalz in den charakteristischen, feinen Nadeln ausfällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem, schwach salzsaurem Wasser wird das Salz in schönen Prismen vom gewünschten Schmp. 154° erhalten. Dasselbe wird durch Kalilauge zerlegt, und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben; die Ausbeute beträgt 50—60 § des angewandten Rohpicolins (17, 21).

Das α-Picolin ist ein klares, in Wasser leicht lösliches Oel, welches bei 133·9° (WEIDEL), bei 129—130° (LANGE), bei 128° (DÜRKOPF und SCHLAUGK) siedet; es hat bei 0° das spec. Gew. 0·96161 (WEIDEL), 0·96559 (LANGE), 0·96477 (DÜRKOPF und SCHLAUGH) bezogen auf Wasser von + 4°.

Das α-Methylpyridin wird durch Einwirkung von Natrium in Dipicolyl (AHRENS, HEUSER und STOEHR), durch Methylal und etwas Chlorzink bei 280° in Dipicolylmethan übergeführt (LADENBURG). Beim Erhitzen mit Aldehyden und Ketonen entstehen je nach den Versuchsbedingungen Dehydropyridine oder Oxypyridinbasen (LADENBURG, STOEHR).

Das Quecksilbersalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, krystallisirt in Prismen, vom Schmp. 154°; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich (LANGE).

Das Platinsalz, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen, wohlausgebildeten, in Wasser nicht schwer löslichen Krystallen vom Schmp. 178° (LANGE, DÜRKOPF), 195° [STOEHR (24)] ab.

Ber. 1890, pag. 2697. 29) SCHUFTAN, Ber. 1890, pag. 2716. 30) MERCK, Ber. 1888, pag. 2709. 31) KLEIN, Ber. 1890, pag. 2693. 32) CIAMICIAN und DENNSTEDT, Ber. 1881, pag. 1162. 33) ANDERSON, Transact. of the Royal Soc. of Edinburg. 21, 4, pag. 571; Ann. chem. pharm. 105, pag. 343. 34) RAMSAY, Jahresber. 1876, pag. 781. 35) BELLMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 1, Ber. 1884; Ref., pag. 106. 36) LADENBURG, Ber. 1882, pag. 1029. 37) HOFFMANN, Ber. 1889, pag. 1263. 38) HÜBENER u. GEUTHER, Ann. chem. pharm. 114, pag. 45. 39) CLAUS, Ann. chem. pharm. Suppl. 2, pag. 134; Ann. chem. pharm. 130, pag. 185. 40) BAEYER, Ann. chem. pharm. 155, pag. 281. 41) LADENBURG u. SIEBER, Ber. 1890, pag. 2727. 42) STOEHR, Ber. 1887, pag. 2727. 43) BEREND u. STOEHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 415, Ber. 1890; Rf. pag. 745. 44) AHRENS, Ber. 1890, pag. 2706 u. 2707, vergl. STRANSKY, Monatsh. für Chem. 1890, pag. 482. 45) LADENBURG, Ber. 1890, pag. 2688. 46) ZANONI, Annali di Chimica 74, pag. 13; Ber. 1882, pag. 528. 47) HESEKIEL, Ber. 1885, pag. 910 u. 3091. 48) STORCH, Ber. 1886, pag. 2456. 49) BACHER, Ber. 1888, pag. 293. 50) SCHWARZ, Inaug.-Dissert. Breslau 1891. 51) STOEHR, Ber. 1890, pag. 3151. 52) LANDOLT, Ber. 1886, pag. 157. 53) KRÜGER, Ber. 1890, pag. 2608; Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 364. 54) LADENBURG, Ber. 1888, pag. 286. 55) AHRENS, Ber. 1888, pag. 827. 56) HOFMANN u. BEHRMANN, Ber. 1884, pag. 2698. 57) LANGE, Ber. 1885. pag. 3436. 58) BUNZEL, Inaug.-Dissert. Breslau 1891.

WEIDEL hat das Platindoppelsalz in 2 Modificationen erhalten; aus mässig concentrirter, schwach saurer Lösung scheidet sich dasselbe in schiefprismenförmigen Tafeln ab, welche die Zusammensetzung $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ besitzen und durch öfteres Umkrystallisiren einen anderen Habitus annehmen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern; aus sehr stark salzsaurer Lösung krystallisirt es in grossen, glänzenden, morgenrothen Prismen ohne Krystallwasser.

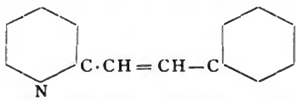
Das Goldsalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 167—168° schmelzen.

Das Zinksalz, $(C_6H_7N)_2ZnCl_2$, krystallisirt (25).

Das Formiat, $C_6H_7N(H \cdot COOH)_3$, ist eine bei 156—159° siedende Flüssigkeit (26).

Das Acetat, $(C_6H_7N)_2(CH_3 \cdot COOH)_3$, ist eine bei 146—148° zum Theil unter Zersetzung siedende Flüssigkeit (26).

Das Pikrat, $C_6H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet in Wasser mässig lösliche Nadeln vom Schmp. 165°.

α-Stilbazol, $C_{13}H_{11}N$, , wird durch 6 stündiges Erhitzen von α-Picolin mit Benzaldehyd auf 220—225° erhalten. Die Base krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in breiten Nadeln vom Schmp. 90·5—91° und siedet bei 324—325° (corr.). Das α-Stilbazol ist in Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroïn, Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Wasser fast gar nicht löslich (27).

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}N \cdot HCl + 4H_2O$, bildet feine Nadeln, welche im wasserhaltigen Zustande bei 66°, in wasserfreiem Zustande bei 177° schmelzen.

Das Jod- und Bromhydrat sind dem salzsauren Salze sehr ähnlich und krystallisiren in feinen Nadeln.

Das Sulfat bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, fällt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 181—188° aus.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet rothe Kryställchen vom Schmp. 185°.

Das Quecksilbersalz, $C_{13}H_{11}N \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 181—183° schmelzen.

Das Perjodid, $C_{13}H_{11}N \cdot HJ \cdot J_2$, bildet bläulich scheinende Säulen, deren Schmelzpunkt bei 159° liegt.

α-Stilbazoldibromid, $C_{13}H_{11}Br_2N$, wird bei Einwirkung von trocknem Brom in Schwefelkohlenstoff auf Stilbazol erhalten; derbe, bei 166—167° schmelzende Nadeln (27).

Dihydrostilbazol, $C_{13}H_{13}N$, wird durch Erhitzen von α-Stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° erhalten. Dasselbe reagirt nicht auf Lackmus und besitzt einen süsslichen, an Blumen erinnernden Geruch; es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei — 40°, schmilzt bei — 3° und siedet unter 766 Millim. Druck bei 289·5 (corr.); es hat bei 0° das spec. Gew. 1·0465 (27).

Das Chlorhydrat bildet in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Nadeln.

Das Jodhydrat fällt als Oel, welches sich in kleine, gut ausgebildete Krystalle verwandelt.

Das Sulfat krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln.

Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 185—186° schmelzen.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in langen, eigelben Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°.

Oxy-α-stilbazol, $C_5H_4N \cdot CH = CH \cdot C_6H_4(OH)$, entsteht durch 8 stündiges Erhitzen von Picolin (10 Grm.), Salicylaldehyd (13 Grm.) und Wasser (7 Grm.) in Einschmelzröhren auf 140° und hinterbleibt als braune, feste Masse, wenn

dem Reactionsprodukt in saurer Lösung der überschüssige Aldehyd durch Aether, in alkalischer Lösung das unverändert gebliebene Picolin durch Wasserdampf entzogen wird (28).

Das Oxy-α-stilbazol bildet kleine, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 131—133° (aus Alkohol) oder eine krystallinische Masse vom Schmp. 132° (aus Wasser); es ist in Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, in heissem Wasser schwer, in siedendem Wasser nicht löslich. Die alkoholische Lösung reagirt neutral.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{11}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in rothbraunen, matten Nadeln, welche bei 187—188° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_{13}H_{11}NO\cdot HCl\cdot HgCl_2$, bildet kleine, hellgelbe, bei 167—170° schmelzende Nadeln.

Aethoxy-α-stilbazol, $C_{15}H_{15}NO$, ist ein dickes, nicht krystallisirbares, gelbes Oel (28).

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{15}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein rothgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 181—183°.

Das Quecksilbersalz, $(C_{15}H_{15}NO\cdot HCl)_2HgCl_2$, bildet hellgelbe, bei 91—92° schmelzende Nadeln.

Aethoxy-α-stilbazol-Jodäthyl, $C_{17}H_{20}NOJ$, scheidet sich aus Alkohol in goldgelben, durchscheinenden Krystallen vom Schmp. 217·5° ab.

Oxy-α-stilbazoldibromid, $C_5H_4N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4(OH)$, wird durch Einwirkung von Brom auf Oxy-α-stilbazol in salzsaurer Lösung als Oel erhalten, welches sich in gelbe Krystallflocken umwandelt (28).

m-Nitro-α-stilbazol, $C_5H_4N\cdot CH=CH\cdot C_6H_4(NO_2)$ (aus Picolin, m-Nitrobenzaldehyd und Wasser), bildet fast rein weisse, atlasglänzende, bei 120° schmelzende Blättchen, welche in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind (29).

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}(NO_2)N\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben Nädelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_{13}H_{10}(NO_2)N\cdot HCl\cdot HgCl_2$, bildet gelblich gefärbte, bei 211° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen, welche zu Büscheln gruppirt sind.

Das Pikrat, $C_{13}H_{10}(NO_2)N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen verkohlen.

m-Nitro-α-stilbazoldibromid, $C_{13}H_{10}Br_2(NO_2)N$, wird durch Einwirkung von Brom auf m-Nitro-α-stilbazol in salzsaurer Lösung erhalten; weisse Nadeln vom Schmp. 145°.

m-Amido-α-stilbazol, $[C_5H_4N\cdot CH=CH\cdot C_6H_4(NH_2)]_2 + H_2O$, wird durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Eisen und Salzsäure erhalten; schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 85°. Das m-Amido-α-stilbazol ist eine zweisäurige Base, welche sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löst (29).

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{12}N_2\cdot 2HCl)PtCl_4 + H_2O$, bildet röthlichgelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln.

Das Quecksilbersalz scheidet sich aus Wasser in büschelförmig gruppirten Nadeln ab.

α-Phenylpyridylbutin, $C_{15}H_{13}N = C_5H_4N\cdot CH=CH-CH=CH\cdot C_6H_5$, aus α-Picolin und Zimmtaldehyd, bildet kleine, bei 95° schmelzende Nadeln und Blättchen, welche in Alkohol, Aether, wässrigem Picolin leicht, in Wasser aber nicht löslich sind (58).

Das Platinsalz und das Quecksilbersalz bilden gelbe Nadeln.

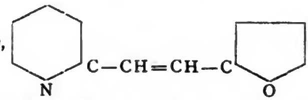
Das Pikrat, $C_{15}H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet lange, dunkelorange gelbe Nadeln, welche bei 198° schmelzen und selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Anisilidenpyridylalkin, $C_5H_4N\cdot CH=CH\cdot C_6H_4(OCH_3)$ (aus Picolin und Anisaldehyd), bildet weisse, seideglänzende, sich fettig anfühlende, bei 97°

schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch (29).

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{13}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in gelben Blättchen von Schmp. 184° ab.

α-Furfuräthenpyridin, $C_{11}H_9NO$,



wird aus Picolin und Furfurol in derselben Weise wie das α-Stilbazol gewonnen; dasselbe lässt sich im Vacuum destilliren und bildet beim Erkalten bald sich bräunende Nadeln vom Schmp. 51—53° (uncorr.) (30).

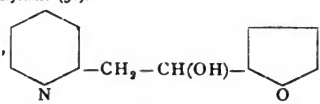
Das Quecksilbersalz, $C_{11}H_9NO\cdot HCl\cdot HgCl_2 + H_2O$, fällt nach dem Umkrystallisiren in gelben Nadeln vom Schmp. 153 (uncorr.) aus.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_9NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 155° unter Zersetzung schmilzt.

Das Pikrat, $C_{11}H_9NO\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, welche sich bei 185—190° zersetzen.

α-Furfuräthenpyridindibromid entsteht wie die entsprechende Stilbazolverbindung. Grosse, rothbraune, an der Luft zerfliessende Krystalle (30).

α-Picolylfurylalkin, $C_{11}H_{11}NO_2$,



aus Picolin, Furfurol und Wasser in derselben Weise wie das Oxy-α-stilbazol gewonnen, ist eine gelblich gefärbte, krystallinische, sich bald bräunende Masse, welche bei 41—43° schmilzt, und bei 164° unter einem Druck von 20 Millim. siedet. Das Picolylfurylalkin, welches in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich ist, besitzt einen charakteristischen, nicht unangenehmen, von Picolin und Furfurol verschiedenen Geruch (31).

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{11}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in bräunlich gelben Büscheln, welche bei 160—162° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_{11}H_{11}NO_2\cdot HCl\cdot HgCl_2$, bildet irisirende, bei 147—150° schmelzende Nadeln.

Das Jodcadmiumsalz, $C_{11}H_{11}NO_2\cdot HJ\cdot CdJ_2$, krystallisirt in federförmig gezeichneten, gelbrothen Blättchen.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}NO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 157—160°.

Ester des α-Picolylfurylalkins (Alkeïne).

Acetylpicolylfurylalkeïn, aus α-Picolylfurylalkin und Acetylchlorid, ist ein dunkelbraunes, nicht krystallisirendes Oel (KLEIN).

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{10}NO_2\cdot C_2H_3O\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in bräunlichen Nadeln vom Schmp. 163—165°.

Das Quecksilbersalz, $C_{11}H_{10}NO_2\cdot C_2H_3O\cdot HCl\cdot HgCl_2$, bildet kleine, hellgelbe Nadeln, welche bei 152—155° unter Zersetzung schmelzen.

Benzoylpicolylfurylalkeïn, $C_{11}H_{10}NO_2\cdot C_6H_5\cdot CO$, entsteht durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf α-Picolylfurylalkin; gelblich gefärbte Krystallbüschel vom Schmelzpunkt 47—49° (31).

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{10}NO_2\cdot C_6H_5CO\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, braune Nadeln, welche bei 140—145° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_{11}H_{10}NO_2\cdot C_6H_5CO\cdot HCl\cdot HgCl_2$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln.

Pyrophtalon, $C_{14}H_9NO_2$, durch 5stündiges Erhitzen von Picolin, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° erhalten, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe, seideglänzende, vierseitige Blättchen, welche bei 260° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das Pyrophtalon ist in Wasser fast gar nicht, in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich; es färbt Seide und Wolle schwach gelb (14, 58).

Monochlor-α-picolin, $C_5H_3ClN·CH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Penta- oder Hexachlorpicolin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220° und neben Hexahydropicolinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf Mono- oder Dichlorpicolinsäure bei 160° (18).

Das Monochlor-α-picolin ist ein farbloses, intensiv pyridinähnlich riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel, welches in der Kälte zu farblosen Prismen vom Schmp. 21° erstarrt und bei 164—165° (uncorr.) siedet; es hat bei 20° das spec. Gew. 1·146. Das gechlorte Picolin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch anhaltendes Erhitzen in stärkster Jodwasserstoffsäure wird ein kleiner Theil des Chlor-α-picolins in eine chlorfreie, wasserstoffreichere Base ($C_6H_{13}N$?) übergeführt, während die Hauptmenge sich unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Es bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, welche sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Monochlor-α-picolinchlorhydrat, $C_6H_6ClN·HCl$, krystallisirt in schiefwinkligen, luftbeständigen Prismen, welche trocken erhitzt, sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen.

Das Platinsalz, $(C_6H_6ClN·HCl)_2PtCl_4$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln oder Prismen.

Monochlorpicolin, C_6H_6ClN, wird durch Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium (Gemenge von α- und β-Methylpyrrol) in ätherischer Lösung erhalten. Das Reactionsprodukt muss zur Zerstörung des Homopyrrols mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzungsrohr auf 180° erhitzt werden. Das Monochlorpicolin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche zwischen 160—170° siedet und schwerer als Wasser ist; es besitzt einen dem Isochlorpyridin ähnlichen Geruch und ist in Wasser mässig löslich. Die Salze werden durch Kochen mit Wasser theilweise zersetzt (32).

Dieses Monochlorpicolin muss als ein verunreinigtes Chlor-α-picolin angesehen werden, da es in allen seinen Eigenschaften mit diesem übereinstimmt.

Das Platinsalz, $(C_6H_6ClN·HCl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe Krystalle.

Trichlorpicolin, $C_6H_4Cl_3N$ [Anderson (33)], $C_6H_6(OCl)_3N·HCl$ [Ramsay (34)]. Das Chlorhydrat entsteht durch Eintragen von überschüssigem Picolin in trockenes Chlorgas und bildet ein blendend weisses, amorphes, nach Unterchlorigsäure riechendes Pulver, welches sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Eisessig löst; es wird durch Zink und Salzsäure zu Picolinchlorhydrat reducirt.

Das Trichlorpicolin ist keine einheitliche Verbindung, da das angewendete Picolin sicher ein Gemenge der verschiedenen Methylpyridine gewesen ist.

Pentachlor-α-picolin, $C_5H_2Cl_2N·CCl_3$, wird neben Hexachlor-α-picolin durch Digeriren von Komenaminsäure, $C_5H_2(OH)_2NCOOH$, mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (5 Mol.) am Rückflusskühler und Erhitzen des Reactionsproduktes in Einschmelzröhren während 4 Stunden auf 250° erhalten. Der Röhreninhalt giebt bei der Behandlung mit heissem Wasser ein krystallinisches Gemenge der beiden genannten gechlorten Picoline. Das Pentachlor-α-picolin wird durch Kochen mit 80proc. Schwefelsäure in Dichlorpicolinsäure, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Monochlor-α-picolin übergeführt (18).

Hexachlor-α-picolin, $C_5HCl_3N·CCl_3$, bildet sich neben Pentachlor-α-picolin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Dioxypicolin (35), sowie fast ausschliesslich durch Erhitzen von Komenaminsäure mit Phosphor-

pentachlorid (6—7 Mol.) auf 280—290° (18). Das Hexachlor-α-picolin lässt sich von dem gleichzeitig gebildeten Pentachlor-α-picolin durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol trennen. Aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in farblosen, schiefwinkligen Prismen oder Blättern ab, welche einen schwachen, pyridinartigen Geruch besitzen und bei 60° schmelzen. Das Hexachlor-α-picolin, welches in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist, wird durch Kochen mit Wasser und Alkalien nicht angegriffen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig wird es zu Monochlor-α-picolin reducirt, beim Kochen mit 80proc. Schwefelsäure entsteht Dichloroxypicolin-säure.

Chlorjod-α-picolin, C_6H_5ClJN, entsteht durch Digeriren von Monochlor-α-picolin mit Jod und Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmp. 111°; es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, in Wasser aber nicht löslich (18).

Das Chlorhydrat ist in Wasser schwer löslich, das Platinsalz krystallisirt in Blättchen.

Dibrompicolin, $C_6H_5Br_2N$, entsteht neben Dibrompyridin und Aethylenbromid beim Erhitzen von Tropidinbromhydrat mit Brom (36).

Dasselbe bildet farblose, eigenthümlich riechende Nadeln, welche bei 108° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren; es löst sich in concentrirter Salzsäure und scheidet sich daraus auf Zusatz von Wasser wieder ab; es ist dem Dibrompyridin sehr ähnlich.

Oxypicoline.

Dioxy-α-picolin, α-Methyloxypyridon, $C_5H_2(OH)_2N\cdot\overset{\alpha}{C}H_3$, wird durch Reduction des trigechlorten Komenaminsäurechlorids, $C_5H_3Cl_3N\cdot COCl$, mittelst Zink und Salzsäure gewonnen (18, 35).

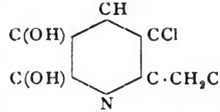
Das Dioxypicolin krystallisirt aus heissem Wasser entweder wasserfrei in gut ausgebildeten kurzen, rhombischen Prismen oder in langen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welche an der Luft bald verwittern und schwach sauer reagiren; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Es reducirt ausserordentlich leicht ammoniakalische Silberlösung und giebt wie Komenaminsäure mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Das Dioxypicolin wird durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 275° in Picolin (?), durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Hexachlor-α-picolin und in Monochlor-γ-oxypicolinsäure übergeführt.

Die Acetylverbindung krystallisirt nicht.

Das Chlorhydrat, $C_6H_7NO_2\cdot HCl$, bildet lange, feine, in Wasser nicht lösliche Nadeln.

Das Phosphat, $C_6H_7NO_2\cdot PHO_4$, entsteht durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Komenaminsäure; kleine, weisse, warzenförmige Aggregate, welche sich beim Stehen an der Luft roth färben und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Dichlordioxy-α-picolin, $C_6H_3(OH)_2Cl_2N$,

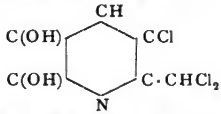


,

wird durch Reduction von Trichlordioxy-α-picolin mittelst Natriumamalgam oder besser mittelst Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methylester der Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure im Einschmelzrohr bei 130° (37).

Das Dichlordioxy-α-picolin krystallisirt wie die trigechlorte Verbindung in bei 193—194° schmelzenden, rhombischen Säulen, welche aber in Wasser leichter löslich sind.

Trichlordioxy-α-picolin,



$+ 4H_2O = C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$,

wird durch Erhitzen (15 Minuten) des trocknen Methylesters der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure mit überschüssigem Ammoniak in methylalkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf 80° erhalten. Das Reactionsprodukt wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingeengt und alsdann mit wenig Wasser aufgenommen; aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Trichlordioxy-α-picolin in rhombischen Prismen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 192—194° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter, in Aether nicht löslich; es wird von heisser, concentrirter Salz- und Schwefelsäure aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten unverändert wieder aus. Das Trichlordioxy-α-picolin bildet mit Alkalien, in denen es leicht löslich ist, salzartige Verbindungen. Erst durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es langsam unter Bräunung und schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt. Das Trichlordioxy-α-picolin besitzt, trotz seiner neutralen Reaction die Eigenschaften einer schwachen Säure; es giebt in Natronlauge oder Ammoniak gelöst mit Silbernitrat einen weissen, mit Kupfersulfat einen grünlich-weissen Niederschlag; die meisten Oxypyridine geben ähnliche Reactionen (37).

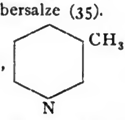
Das Ammoniumsalz ist fest und krystallisirt.

Die Diacetylverbindung, $C_6H_2(OCH_3CO)_2Cl_3N + 2H_2O$, wird durch längeres Kochen des scharf getrockneten Trichlordioxy-α-picolins mit Essigsäureanhydrid erhalten und aus dieser Lösung durch Ammoniak vorsichtig ausgefällt; in Wasser fast unlösliche, undeutlich-ovale Aggregate vom Schmp. 184—185° (aus Alkohol).

Ein sicherer Beweis dafür, dass das Di- bezw. Trichlordioxy-α-picolin ein Pyridinabkömmling ist, hat nicht erbracht werden können; die Destillation mit Zinkstaub und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid ergaben nur negative Resultate.

Monobromdioxy-α-picolin, $C_6H_6BrNO_2$, welches durch Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes Dioxypicolin erhalten wird, krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen, glänzenden Blättchen; die wässrige Lösung reagirt neutral und reducirt Silbersalze (35).

β-Picolin, β-Methylpyridin,



, wurde von BAEYER entdeckt, als er die Versuche von HÜBENER und GEUTHER (38) sowie von CLAUS (39) wiederholte und Acroleïnammoniak trocken destillirte (40):

$$\underset{\text{Acroleïn}}{2C_3H_4O} + NH_3 = \underset{\text{Acroleïnammoniak}}{C_6H_9NO} + H_2O;\quad C_6H_9NO = \underset{\text{Picolin.}}{C_6H_7N} + H_2O$$

Dieselbe Base neben Aethylamin erhielt BAEYER durch andauerndes Erhitzen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak (8 Stunden auf 120° und 3 Tage auf 250°):

$$2C_3H_5Br_3 + NH_3 = \underset{\text{Dibromallylamin,}}{NH(C_3H_4Br)_2} + 4HBr;\quad NH(C_3H_4Br)_2 = C_6H_7N + 2HBr$$

sowie LADENBURG und SIEBER (41) neben Trimethylenimin durch trockne Destillation des Trimethylendiamins.

Das β-Picolin wurde von WEIDEL (13) im Thierölpicolin (Fraction 130—145°) durch das schwer lösliche Platinsalz, von MOHLER (20) im Steinkohlentheerpicolin (Fraction 139—148) durch das Quecksilbersalz nachgewiesen. Dieselbe Base entsteht bei der trocknen Destillation des Strychnins (42), des Brucins (43) und des Veratrins mit Kalk (44).

Das β-Picolin wird am vortheilhaftesten nach dem ZANONI-LADENBURG'schen Verfahren dargestellt, welches der Entstehung der natürlich vorkommenden Pyridinbasen nachgebildet ist und auf eine Wasserentziehung des Glycerins in Gegenwart stickstoffhaltiger Körper beruht: die beste Ausbeute wird nach folgender Vorschrift erhalten:

10 Grm. Acetamid oder besser phosphorsaures Ammonium (45) werden mit 32 Grm. Glycerin übergossen, und nach und nach 25—27 Grm. Phosphorsäureanhydrid unter Kühlung eingetragen. Dieses Gemisch wird auf dem Sandbade 40—50 Stunden eben im Sieden erhalten und alsdann mit Wasser und Natronhydrat versetzt. Die freigewordene Base wird durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden und nach dem Trocknen über Kali der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt 20 % des angewendeten Acetamids, welches bei dem Bildungsprocess nur als Stickstoffquelle anzusehen ist und sich mit demselben Erfolge durch die Amide der höheren Fettsäuren und Nitrile ersetzen lässt (46, 47).

In geringer Menge entsteht es bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und englischer Schwefelsäure (48).

Das β-Picolin ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche einen süsslichen, nicht unangenehmen Geruch besitzt und in Wasser vollständig löslich ist; das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0·97712, bei 30° 0·94965 bezogen auf Wasser von + 4° (ZANONI). Der Siedepunkt wurde verschieden angegeben; WEIDEL beobachtete 140·1°, BACHÉR 140—142°, HESEKIEL 141½—143½°, ZANONI 144—146°, MOHLER 144—148°, STÖHR 148—149°. Diese Differenzen in den Siedepunkten sind durch erneute Untersuchungen beseitigt; chemisch reines Picolin siedet bei 141½ (uncorr.), 143° (corr.) (50), bei 142—143° (51).

Die von WEIDEL und HESEKIEL beobachtete geringe optische Activität ist nach LANDOLT (52) auf einen zu starken Druck auf die Verschlussplatten des Beobachtungsrohres zurückzuführen.

Das Chlorhydrat, welches beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt, zerfliesst sofort an der Luft.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in baumartig verzweigten Nadeln, die zu grossen Kugeln vereinigt sind und die ganze Flüssigkeit erfüllen (STÖHR, MOHLER, BACHÉR); aus schwach salzsaurem Wasser, in dem es bedeutend leichter löslich ist, scheidet es sich in gestreiften, zackigen Blättern oder in langen, derben Nadeln ab; aus stark saurer Lösung wird es in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen vom Schmp. 145—146° [LADENBURG, STHÖR (51)], 147—149° [SCHWARZ (50)] erhalten.

Das Goldsalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als voluminöser Niederschlag, der in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich ist; es krystallisirt aus Alkohol in hübschen Prismen vom Schmp. 182—183° (STÖHR), 186° [SCHWARZ (50)].

Das Platinsalz, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gut ausgebildeten, glänzenden Prismen, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° durch Verlust ihres Krystallwassers matt werden und bei 200—201° (50), bei 201—202° (51) schmelzen.

Das Platinisalz verliert durch längeres Kochen in wässriger Lösung 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und geht in das Platinosalz, $(C_6H_7N)_2PtCl_4$, über; dasselbe ist ein schwefelgelber,

schwerer, körniger Niederschlag, welcher aus mikroskopischen Blättchen besteht und bei 257 bis 257·5° unter Zersetzung schmilzt (51). Aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln bezw. goldgelbe Blättchen von der Zusammsetzung $(C_6H_7N \cdot HCl \cdot C_6H_7N)PtCl_4$ ab (BAEYER). Dieselbe Verbindung wird durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes auf 120° erhalten. Schmp. 211—212° (STÖHR).

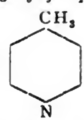
Das Zinksalz bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 158° schmelzen.

Das Pikrat, $C_6H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder Nadeln, welche bei 142—143° (STÖHR), 145—146° (HESEKIEL), 149—150° (SCHWARZ) schmelzen.

Picolinbetain, $C_6H_7N\langle\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ \text{———} O \end{matrix} + H_2O$. Das Chlorid desselben entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf β-Picolin bei 100° (53) (vergl. Pyridinbetain).

Das Picolinbetain bezw. dessen Derivate zeigen die gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Pyridinbetaïns.

Das Chlorhydrat verbindet sich noch mit freiem Pyridinbetaïn, so dass ein basisches Salz entsteht, welches die Zusammensetzung $C_8H_9NO_2 \cdot HCl + C_7H_7NO_2 + H_2O$ besitzt.

γ-Picolin, γ-Methylpyridin, , wurde von WEIDEL (13) sowie von OST (18) im Thierölpicolin und zwar in der um 140° siedenden Fraction durch das Oxydationsprodukt, Isonicotinsäure, nachgewiesen; dieselbe Base wurde von K. E. SCHULTZE (19) mit Hilfe des Quecksilberdoppelsalzes aus dem Picolin des Steinkohlentheers abgeschieden und durch ihren Siedepunkt sowie durch den Schmelzpunkt ihrer Salze mit γ-Picolin identificirt. Aus diesem Basengemisch hat es LADENBURG (54) in grösserer Menge mit Hilfe des Platinsalzes isolirt und durch Oxydation der reinen Base zu Isonicotinsäure, die γ-Stellung der Methylgruppe festgestellt. γ-Picolin bildet sich nach F. B. AHRENS (55) in geringen Mengen bei der Destillation von Sparteïnsulfat mit Kalk sowie beim Hindurchleiten von Sparteïn durch ein glühendes Rohr.

Synthetisch wurde das γ-Picolin zuerst von HOFMANN und BEHRMANN (56) durch Erhitzen von Dichlorpyridinmonocarbonsäure (aus Citrazinsäure-Dioxypyridinmonocarbonsäure und Phosphorpentachlorid) mit Jodwasserstoffsäure und etwas gewöhnlichem Phosphor auf 170—180° dargestellt; später hat es LANGE (57), wenn auch nur in geringen Mengen, neben α-Picolin (s. d.) durch einstündiges Erhitzen von Pyridiniummethyljodür auf 300° erhalten. Das γ-Picolin bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Condensation von Aldehydammoniak mit Paraldehyd (DÜRKOPF).

Darstellung. LADENBURG (54), welcher grössere Mengen von γ-Picolin aus dem Lutidin des Steinkohlentheers abgeschieden hat, macht über die Trennung von den Isomeren und Homologen folgende Angaben. Die Fraction 143—147° (1 Thl.) wird in überschüssiger, etwa 10proc. Salzsäure gelöst und mit concentrirter Platinchloridlösung (2 Thle. $PtCl_4$) versetzt; das auskrystallisirte Salz wird nach kurzer Zeit abgesaugt und nach dem Waschen mit Aether-Alkohol in soviel Wasser gelöst, dass eine 3proc. Lösung entsteht. Durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler werden die Platindoppelsalze des β- und γ-Picolins in die Platinosalze übergeführt und scheiden sich alsdann in gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln ab. Das abfiltrirte Salz wird mit concentrirter Salzsäure übergossen und durch anhaltendes Kochen im Chlorwasserstoff-

strom in das Platinsalz zurückverwandelt; dasselbe wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und alsdann in der üblichen Weise zerlegt.

Das γ-Picolin ist ein klares, dem α-Picolin ähnlich riechendes Oel, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist; es siedet nach SCHULZE bei 144·5°, nach LADENBURG bei 142·5–144·5 (corr.), nach LANGE bei 144—145°, nach HOFMANN und BEHRMANN bei 142—144°; es besitzt bei 0° das specifische Gew. 0·9708 (LANGE), 0·9742 (LADENBURG). Die einfachen Salze sind meistens zerfliesslich und zur Analyse nicht geeignet.

Das Platinsalz, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet vierseitige, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, welche nach LANGE bei 225—226°, nach LADENBURG, DÜRKOPF bei 231°, nach MOHLER bei 232—233° nach SCHULZE bei 222° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Das Goldsalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet stark glänzende Prismen (LADENBURG), quergestreifte Blätter (LANGE), salmiakähnliche Krystalle (SCHULZE, DÜRKOPF), welche in Wasser schwer löslich sind; es schmilzt bei 205° (LADENBURG, LANGE, DÜRKOPF), bei 203° (SCHULZE).

Das Quecksilbersalz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, krystallisirt in weissen, derben Nadeln, welche in reinem, kaltem Wasser schwer löslich sind; sein Schmelzpunkt liegt nach MOHLER bei 125—130°, nach LADENBURG bei 128—129°, nach LANGE bei 136—138°.

Das Pikrat, $C_6H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 167° (LADENBURG), bei 157° (LANGE) schmelzen.

Lutidine*), C_7H_9N.

Im Jahre 1851 isolirte ANDERSON (1) aus dem Thieröl eine dem Toluidin isomere Base, für welche er, um diese Beziehung anzudeuten, den Namen »Lutidin« wählte. WILLIAMS (2), CHURCH und OWEN (3), THENIUS (4), welche später in derselben Weise die Destillationsprodukte des bituminösen Schiefers, des irischen Torfes und der Steinkohlen untersuchten, konnten auch hier das Vorkommen dieser Base bestätigen.

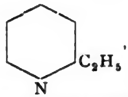
Das so gewonnene »Lutidin« wurde so lange für ein chemisches Individuum angesehen, bis WEIDEL und HERZIG (5) durch ihre bahnbrechenden Arbeiten nachwiesen, dass das bis dahin für einheitlich gehaltene Picolin, Lutidin etc. nur Gemische isomerer Basen sind. Diese Untersuchungen, welche von LADENBURG und ROTH, LUNGE und ROSENBERG, SCHULZE fortgesetzt wurden, führten zu dem Ergebniss, dass das sogen. Steinkohlentheeröllutidin aus 3 isomeren Basen besteht (s. u.).

*) 1) ANDERSON, Tranact. of the Royal Soc. of Edinburg 20, pag. 247; vergl. RICHARD, Bull. soc. chim. 32, pag. 488; Ber. 1880, pag. 197. 2) WILLIAMS, Chem. Soc. Qu. (3) 7, pag. 97. 3) CHURCH und OWEN, Phil. Mag. (4) 20, pag. 110. 4) THENINS, Inaug.-Dissert. Göttingen 1861. 5) WEIDEL und HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 1. 6) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 1410 u. 2059; Ber. 1885, pag. 2961; Ann. Chem. pharm. 247, pag. 1. 7) DENNSTEDT, Ber. 1890, pag. 2570. 8) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1649. 9) STÖHR, Ber. 1889, pag. 116. 10) LADENBURG, Ber. 1889, pag. 2584. 11) EINHORN, Ber. 1890, pag. 222. 12) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1643. 13) WILLIAMS, Jahresber. 1864, pag. 437. 14) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1878, pag. 1253; Ber. 1879, pag. 1480. 15) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 91, pag. 296; 92, pag. 413; Jahresber. 1881, pag. 1020. 16) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 95, pag. 298; Jahresber. 1882, pag. 1080; Ber. 1882, pag. 2378, Compt. rend. 96, pag. 437. 17) BEREND u. STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 415; Ber. 1890, Rf. pag. 745. 17a) STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 399. 18) WEIDEL und HAZURA, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 770. 19) STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 155. 20) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 800. 21) OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 100; Ber. 1884, Rf. pag. 438; Jahresber. 1884, pag. 652. 22) OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 634. 23) PICTET, Compt. rend. 95, pag. 300; Jahresber. 1882, pag. 1078; Ber. 1882, pag. 2377. 24) OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim. 42, pag. 252

Als Lutidine bezeichnet man jetzt Pyridinbasen von der Formel C_7H_9N, welche ihrer Constitution nach in Aethyl- bezw. Dimethylpyridine zerfallen.

A. Aethylpyridine, $C_5H_4N \cdot C_2H_5$.

Nach der Theorie sind wie in der Picolinreihe drei Isomere möglich, welche auch bekannt sind.

1. α-Aethylpyridin, 

, wurde zuerst von LADENBURG (6) neben γ-Aethylpyridin und αγ-Diäthylpyridin, als Hauptprodukt durch einstündiges Erhitzen von Aethylpyridiniumjodid (3 Grm. Pyridin und 6 Grm. Jodmethyl) in Einschmelzröhren auf 320° erhalten. Aus dem stark sauren Reactionsprodukte werden zunächst die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf abgetrieben und alsdann die Base durch Destillation mit Kalihydrat abgeschieden. Die trockne Base lässt sich durch vielfaches Fractioniren in vier Theile zerlegen, von denen der bei 115—122° siedende unverändertes Pyridin ist; die Fraction 148—153° enthält das α-Aethylpyridin, die Fraction 165—170° das γ-Aethylpyridin, die Fraction um 190° das αγ-Diäthylpyridin.

Zur Reindarstellung wird die Fraction 148—153° in das Goldsalz übergeführt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird; aus dem Filtrate wird die Base durch Destillation mit Kalihydrat abgeschieden.

Dieselbe Base entsteht neben αγ-Diäthylpyridin, wenn auch nur in geringer Menge, beim Ueberleiten von Pyridin und Aethylalkohol über mässig erhitzten (270—280°) Zinkstaub.

Das α-Aethylpyridin bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Norhydrotropidinchlorhydrats mit Zinkstaub (8), sowie des Ecgoninchlorhydrats mit Zinkstaub und Kalk.

Das α-Aethylpyridin ist eine farblose, dem Pyridin ähnliche Flüssigkeit, welche bei 148·5° (corr.) unter einem Druck von 752 Millim. siedet und bei 0° das spec. Gew. 0.9498 besitzt; es vermag ziemlich viel Wasser aufzulösen, obgleich es selbst in Wasser schwer löslich ist; solche Lösungen trüben sich schon bei Handwärme (6).

---

25) LUNGE u. ROSENBERG, Ber. 1887, pag. 128. 26) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 17; Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 27) ROTH u. LANGE, Ber. 1886, pag. 786. 28) SCHULZE, Ber. 1887, pag. 409. 29) ENGELMANN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 37. 30) EPSTEIN, Ber. 1885, pag. 883. 31) HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 103. 32) CONRAD und EPSTEIN, Ber. 1887, pag. 162. 33) MOHLER, Ber. 1888, pag. 1008. 34) WILLIAMS, Chem. News 44, pag. 307. 35) PFEIFFER, Ber. 1887, pag. 1350. 36) GOLDSCHMIDT u. MEISSLER, Ber. 1890, pag. 275. 37) HAITINGER, Ber. 1885, pag. 452. 38) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1887, pag. 154. 39) CONRAD und ECKHARDT, Ber. 1889, pag. 79 u. 81. 40) PERKIN, Ber. 1885, pag. 682. 41) GUTHZEIT u. EPSTEIN, Ber. 1887, pag. 2111. 42) SCHIFF u. PILUTI, Ber. 1883, pag. 1607. 43) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 913; Ann. chem. pharm. 247, pag. 35. 44) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 2903. 45) ALTAR, Ann. chem. pharm. 237, pag. 182. 46) MICHAEL, Ber. 1885, pag. 2020. 47) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 1; Ber. 1882, pag. 2915. 48) COLLIE, Ber. 1887, pag. 445. 49) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1019. 50) CANZONERI und SPICA, Gazz. chim. 16, pag. 446; Ber. 1887, Rf. pag. 219. 51) BACHÉR, Ber. 1888, pag. 3071. 52) DÜRKOPF u. GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 1113. 53) WEIDEL u. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 1. 54) STORCH, Ber. 1886, pag. 2456. 55) CAHOURS u. ÉTARD, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 449; Jahresber. 1880, pag. 951. 56) VOHL, Arch. Pharm. (2) 144, pag. 231. 57) HARDY u. CALMELS, Compt. rend. 103, pag. 277; Ber. 1886, Rf. pag. 703; Jahresber. 1886, pag. 1750.

Die α-Stellung der Aethylgruppe ist durch Oxydation der Base zu Picolinsäure (α-Pyridincarbonsäure) bewiesen (6).

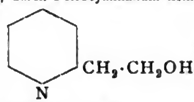
Die einfachen Salze sind nicht luftbeständig.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet oktaëdrische Krystalle oder orangegelbe Tafeln, welche bei 164° unter Zersetzung schmelzen (LADENBURG).

Das Goldsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich ist, in gelben, glänzenden Blättern vom Schmp. 121°.

Das Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich beim Versetzen der Base mit wässriger Pikrinsäurelösung in Nadeln und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben Prismen ab (LADENBURG).

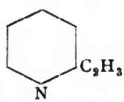
Weinsaures Ammoniak erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der sich aus Alkohol in schönen Krystallen abscheidet; durch molybdänsaures Ammoniak entsteht in der salzsauren Lösung ein schwer löslicher Niederschlag, durch Ferrocyankalium keine Fällung.

α-Picolylalkin, C_7H_9NO,  wird durch Erhitzen von α-Picolin mit Formaldehyd und Wasser erhalten (10).

Das Picolylalkin ist ein farbloser Syrup, der unter 9 Millim. Druck bei 114—116° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·1111 besitzt; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base ist ziemlich hygroskopisch und kann nur über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet werden, da sich Aetzkali darin unter Braunfärbung löst. Das Alkin zerfällt bei der Destillation unter höherem Druck oder bei Gegenwart von Kali in Vinylpyridin und Wasser.

Das Platinsalz, $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in schönen Prismen, welche in kaltem Wasser mässig löslich sind und bei 170° unter Aufschäumen schmelzen.

Das Goldsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen.

α-Vinylpyridin, C_7H_7N,  entseht aus dem Picolylalkin durch Destillation unter höherem Druck, durch Destillation mit Kali, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure (10) und aus dem Bromhydrat der Pyridyl-β-brompropionsäure, $C_5H_4N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot HBr$, durch Erwärmen mit Sodalösung (11).

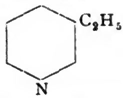
Dieselbe Base entsteht beim Durchleiten von Pyridin und Aethylen durch glühende Röhren (12).

Das Vinylpyridin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Conyringeruch, welche bei 158—159° (LADENBURG), 159—160° (EINHORN) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9985 besitzt; es ist in Wasser mässig, in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich. — Die Base verwandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck grösstentheils in einen braunen Syrup, der wahrscheinlich ein Polymeres darstellt. Diese Umsetzung wird durch Destillation im luftverdünnten Raum vermieden, wo das Vinylpyridin unter 29 Millim. Druck glatt bei 79—82° übergeht.

Das Platinsalz, $(C_7H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln oder grossen Tafeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und getrocknet bei 174° unter Zersetzung schmelzen (LADENBURG).

Das Goldsalz bilbet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 144° (LADENBURG, EINHORN).

Das Quecksilbersalz, Jodcadmiumsalz, Jodwismuthsalz, krystallisiren sehr gut und sind in Wasser schwer löslich. Das Perjodid ist ölig; das Pikrat ist krystallinisch.

2. β-Aethylpyridin, , entsteht neben anderen Pyridinbasen bei der trocknen Destillation des Cinchonins für sich oder mit Aetzkali (13, 14, 15), bei der trocknen Destillation des Brucins mit Aetzkali (16), mit gelöschtem Kalk (17), des Strychnins mit gelöschtem Kalk (17), sowie bei der Destillation eines durch Oxydation des Cinchonins erhaltenen, syrupösen Produktes mit Zinkstaub (18).

Synthetisch entsteht β-Aethylpyridin neben β-Picolin bei der ZANONI'schen Synthese (19).

Es ist eine farblose, bei 162—162·5° (corr. 165°) (STÖHR), 165·9° (WEIDEL und HAZURA), 166° (WISCHNEGRADSKY) siedende Flüssigkeit, welche in hohem Grade den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen der β-Reihe besitzt und in heissem Wasser fast unlöslich ist; das spec. Gew. beträgt 0·9585—0·9590 bezogen auf Wasser von + 4° C. (STÖHR), 0·9555 bei 0° (WILLIAMS), 0·95935 bei 0° (OECHSNER).

Die β-Stellung der Aethylgruppe ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukt der Base, der Nicotinsäure (14, 15, 16, 19, 20, 21).

Das Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$, bezw. das Bromhydrat bildet zerfliessliche Krystalle (OECHSNER DE CONINCK).

Das Platinsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet glänzende, gelbrothe, monokline Tafeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 208° (WEIDEL und HAZURA, STÖHR). Dasselbe geht beim Kochen in das Platinosalz, $(C_7H_9N)_2PtCl_4$, über; in Wasser nicht lösliche, hellgelbe Blättchen (WILLIAMS, OECHNSER DE CONINCK).

Das Palladiumsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PdCl_2$, ist eine granatrothe Krystallmasse; das Salz, $(C_7H_9N)_2PdCl_2$, ist in Wasser schwer löslich.

Goldsalze (22).

Das normale Salz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet grosse, dünne, hellgelbe Blättchen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Das Salz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + (C_7H_9N)_2AuCl_3$, entsteht beim Kochen des normalen Salzes mit der Mutterlauge; rothe Flitter.

Das Salz, $(C_7H_9N)_2AuCl_3$, wird durch lang andauerndes Kochen des normalen Salzes erhalten (vergl. das vorher beschriebene Salz); rothes krystallinisches Pulver.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, bildet derbe, bei 131—132° schmelzende Prismen; es ist in Wasser schwerer löslich als das entsprechende Salz des β-Picolins (STÖHR, WISCHNEGRADSKY).

Das Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln (WILLIAMS, STÖHR).

Das salzsaure β-Lutidin-Uranylchlorid, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2Ur_2O_2Cl_2$, ist ein schwefelgelber Niederschlag.

Das schwefelsaure β-Lutidin-Uranylsulfat, $(C_7H_9N)_2H_2SO_4 + Ur_2O_2(SO_4)_2$, bildet kleine, gelbe Nadeln (WILLIAMS).

Das Kupfersalz, $(C_7H_9N)_2CuSO_4 + 4H_2O$, krystallisirt in grossen, blauen Prismen.

Das Silbersalz, $(C_7H_9N)_2AgNO_3$, scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in glänzenden Nadeln ab.

Trichlor-β-Lutidin, wird durch Einleiten von Chlor in jodhaltiges Lutidin erhalten; dunkelroth braune Masse (WILLIAMS).

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $(C_7H_6Cl_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

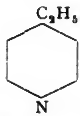
β-Pyridylmethylalkin, $C_5H_4N\cdot[CH(\overset{\beta}{O}H)\cdot CH_2]$, durch trockene Destillation von β-pyridin-α-milchsaurem Baryum gewonnen, ist ein zähes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Fluidum, welches bei etwa 160° siedet und bei der Behandlung mit Goldchlorid in Pyridinmethylketonhydrat übergeht (?) (57).

Das Platinsalz, $(C_7H_9NO)_2PtCl_4$, ist ein braungelber, schwer löslicher Niederschlag.

β-Lutidinbetaïn, $C_7H_9N\begin{smallmatrix}<CH_2>\\<O>\end{smallmatrix}CO$, bildet krystallinische, zerfliessliche Krusten (23). Darstellung siehe Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat, welches durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf β-Lutidin erhalten wird, bildet sehr hygroskopische, in Aether wenig lösliche Nadeln vom Schmp. 162·5°.

Das Platinsalz besitzt die Formel $(C_9H_{11}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, das Goldsalz ist ölig, das Pikrat krystallisirt.

3. γ-Aethylpyridin, 

, entsteht neben β-Aethylpyridin (s. d.) bei der trocknen Destillation des Cinchonins und Brucins mit Kali (Oechsner de Coninck).

Die Angabe Oechsner de Conincks (24), es sei auch im Steinkohlentheer enthalten, wird von Lunge und Rosenberg (25) in Zweifel gezogen; sie halten die von dem genannten Forscher isolirte Base für αγ-Dimethylpyridin.

Synthetisch wird das γ-Aethylpyridin neben der α-Base (vergl. α-Aethylpyridin) durch einstündiges Erhitzen von Pyridiniumäthyljodid auf 320° erhalten und aus der Fraction 165—170° durch das Platinsalz bezw. Ferrocyanat, welche in Wasser weit schwerer löslich sind als die entsprechenden α-Verbindungen, isolirt (Ladenburg).

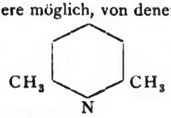
Die γ-Stellung der Aethylgruppe ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukt der Base, der Isonicotinsäure.

Das γ-Aethylpyridin ist eine widrig riechende Flüssigkeit, welche bei 164 bis 166° siedet und in Wasser nur wenig löslich ist. Das spec. Gew. beträgt bei 0° = 0·9522, bei 20° = 0·9358.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gut ausgebildete Tafeln vom Schmp. 208°.
Das Goldsalz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättern, welche bei 138° schmelzen.
Das Quecksilbersalz schmilzt bei 149—150°.
Das Pikrat bildet dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 163°.

B. Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$.

Der Theorie nach sind 6 Isomere möglich, von denen aber nur 4 bekannt sind.

1. αα'-Dimethylpyridin, 

, findet sich in grösserer Menge in den Basen des Steinkohlentheers.

Zur Reindarstellung wird die Fraktion 139—142° [Ladenburg und Roth (26)], [Roth und Lange (27)] bezw. die Fraktion 141—144° [Lunge und Rosenberg (25), Schulze (28)] in der 2—3fachen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und ein gleiches Volumen Quecksilberchlorid hinzugefügt. Das ausfallende Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und in der bekannten Weise durch Destillation mit Natronhydrat zerlegt.

Synthetisch wird es durch trockene Destillation von lutidindi- und besser noch von -tricarbonsaurem Kalium mit Aetzkalk im Wasserstoffstrom erhalten. [ENGELMANN (29), EPSTEIN (30), ROTH und LANGE (27)]. Dieselbe Base entsteht beim Erhitzen von γ-Lutidon [HAITINGER (31)] und γ-Lutidondicarbonsäure mit Zinkstaub [CONRAD und EPSTEIN (32)].

Das αα'-Dimethylpyridin ist eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 142° (corr.) (LUNGE und ROSENBERG), 142° (LADENBURG), 142—143° (ROTH und LANGE), 144—145° (EPSTEIN), 147—151° (HAITINGER) siedet; es ist in Wasser leicht löslich und zwar in kaltem mehr als in warmem; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·9424.

Die Methylgruppen müssen die αα'-Stellung einnehmen, weil bei der Oxydation der Base Dipicolinsäure (αα'-Pyridindicarbonsäure) resultirt.

Das Chlorhydrat bildet an der Luft zerfliessliche Nadeln; ähnlich verhalten sich das Nitrat, das Brom- und Jodhydrat.

Das Goldsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in matt hellgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 122—123° (EPSTEIN), 124·5° (ROTH und LANGE).

Das Platinsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet stark lichtbrechende, orangerothe, monosymmetrische, dem β-Picolinplatin isomorphe Prismen, welche in kaltem Wasser nicht schwer löslich sind und bei 208° (ROTH und LANGE), bei raschem Erhitzen bei 216° (EPSTEIN) schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, bildet zarte, leichte, stark lichtbrechende Schuppen oder prismatische Krystalle, welche in Wasser mässig löslich sind und bei 182—183° (LUNGE und ROSENBERG), bei 186° (LADENBURG und ROTH; ROTH und LANGE; EPSTEIN), 186—187° [MOHLER (33)] schmelzen.

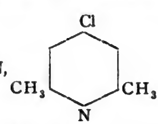
Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, scheidet sich beim Versetzen einer sehr verdünnten, fast neutralen Chlorhydratlösung als schweres, körniges Pulver ab; dasselbe besteht aus mikroskopisch kleinen Würfeln und polyëdrischen Körnern, welche in reinem Wasser nur unter theilweiser Zersetzung löslich sind [MOHLER (33)].

Das Dichromat, $(C_7H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, fällt auf Zusatz von Chromsäure als Oel, welches zu gelbrothen, abgeschrägten Prismen vom Schmp. 92° erstarrt; es ist in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol löslich (EPSTEIN).

Das dichromsaure Lutidinammonium, $C_7H_9N \cdot NH_3 \cdot H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus einer mit Chromsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in langen, chromgelben Prismen, welche sich bei 140° schwärzen und bei etwa 160° schmelzen (EPSTEIN).

Das Pikrat fällt in mikrokrystallinen, zarten Blättchen aus, welche in Wasser mässig löslich sind. Das Pikrat von der Base aus dem Steinkohlentheer schmilzt bei 159° (ROTH und LANGE), das aus dem synthetisch gewonnenen Lutidin hergestellte Salz bei 161° (ROTH und LANGE, EPSTEIN).

αα'-Dimethyl-γ-chlorpyridin, γ-Chlorlutidin, C_7H_8ClN,



wird durch Erhitzen von γ-Lutidon (20 Grm.) mit Phosphorpentachlorid (35 Grm.) und etwas Phosphoroxychlorid auf 140° erhalten und lässt sich nach dem Abdestilliren des Oxychlorids und Zersetzen des Reactionsproduktes mit Kalilauge der wässrigen Lösung durch Aether entziehen (32). Das αα'-Dimethyl-γ-chlorpyridin ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und nach dem Trocknen über Kali bei 178° unzersetzt siedet; es besitzt einen dem entsprechenden Lutidin ähnlichen, aber unangenehmeren Geruch und mischt sich nur wenig mit Wasser; das spec. Gew. be-

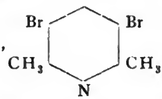
trägt bei 17° 1·105. Beim Erhitzen von Chlorlutidin mit Natriumäthylat bezw. Anilin entsteht Aethoxy- bezw. Phenylamidolutidin.

Das Chlorhydrat krystallisirt beim Eindampfen in feinen Nadeln; das Goldsalz ist ein allmählich krystallinisch werdendes Oel; das schwer lösliche Quecksilbersalz schmilzt bei 155°; das Dichromat bildet orange gefärbte, bei 140° sich schwärzende Krystalle, das Pikrat feine, bei 150—156° schmelzende Nädelchen.

Das Platinsalz, $(C_7H_8ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, welcher sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 225° zersetzt.

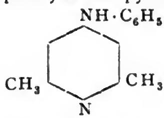
In Wasser suspendirtes Chlorlutidin giebt mit Silbernitrat einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat eine blaue, im Ueberschuss der Base nicht lösliche Fällung.

Trichlorlutidin, $C_7H_6Cl_3N$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Lutidin in Gegenwart von Jod (34).

αα'-Dimethyl-ββ'-dibrompyridin, $C_7H_7Br_2N$,


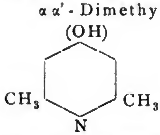
, wird in geringer Menge durch mehrstündiges Erhitzen von αα'-dimethyldinicotinsaurem Kalium mit der theoretischen Menge Brom auf 180° erhalten (36); schneeweisse, perlmutterglänzende Krystallbänder vom Schmp. 65° (aus Alkohol).

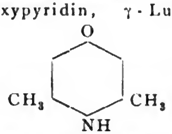
Das Platinsalz, $[C_5HBr_2(CH_3)_2NH \cdot Cl]_2 + 2H_2O$, krystallisirt in schönen Nadeln.

αα'-Dimethyl-γ-phenylamidopyridin, γ-Phenylamidolutidin, $C_5H_2(CH_3)_2(NH \cdot C_6H_5)N$


, wird durch Zerlegung des Chlorhydrats (durch Erhitzen molekularer Mengen αα'-Dimethyl-γ-chlorpyridin und Anilin im Einschmelzrohr auf 195° erhalten) mittelst Natronlauge gewonnen; weisse, krystallinische, bei 150° schmelzende und bei 335—338° unzersetzt siedende Masse (32, 36). Das Phenylamidolutidin ist in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren leicht löslich; ein Körnchen dieser Base giebt mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser oder mehr Salpetersäure wieder verschwindet.

Das Chlorhydrat ist eine krystallinische Masse; das Platinsalz bildet feine, hellgelbe, bei 209° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen.

αα'-Dimethyl-γ-oxypyridin, γ-Lutidon, $C_7H_9NO + 3H_2O$,


oder


(36), wird durch 8stündiges Erhitzen von Dehydracetsäure mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak in Einschmelzröhren auf 100° und durch nachfolgende Destillation des so gewonnenen, scharf getrockneten Reaktionsproduktes erhalten. [Haitinger (37), Conrad und Guthzeit (38)]. Die Bildung dieses Lutidons erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_7H_9NO + H_2O + CO_2.$$

Die sich bei diesem Processe gleichfalls bildende Lutidonmonocarbonsäure (37), sowie die Lutidondicarbonsäure (38) gehen beim Erhitzen unter Abspaltung

von Kohlensäure in die genannte Base über, welche am vortheilhaftesten durch Destillation gereinigt wird.

Das αα'-Dimethyl-γ-oxypyridin scheidet sich aus der wässrigen, concentrirten, nur äusserst schwach alkalisch reagirenden Lösung in glänzenden Nadeln oder in gut ausgebildeten, grossen, durchsichtigen Krystallen aus, welche an der Luft allmählich verwittern; dieselben verlieren ihr Krystallwasser bei 120°, schmelzen bei 225° und gehen bei 349—351° fast unverändert in Dampfform über. Die Base ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich und giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, beim Erhitzen einen ebenso gefärbten Niederschlag (CONRAD und GUTHZEIT).

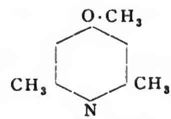
Das γ-Lutidon wird durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiolutidin, durch Destillation mit Zinkstaub in αα'-Lutidin übergeführt (32); durch Einwirkung von Brom auf die kalte wässrige Lösung entsteht Dibrom-γ lutidon.

Das Platinsalz, $(C_7H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe, mikroskopische, vollständig durchsichtige Blättchen vom Schmp. 225° (CONRAD und GUTHZEIT).

Das Dichromat, $(C_7H_9ON)_2H_2Cr_2O_7$, bildet gelbrothe Prismen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 125° unter Zersetzung schmelzen (CONRAD und GUTHZEIT).

Das Pikrat, $C_7H_9ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 219—220° (CONRAD und GUTHZEIT).

Dibrom-γ-lutidon, $C_7H_7Br_2ON$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf eine kalte, wässrige γ-Lutidonlösung; es ist ein weisser, schwer löslicher Niederschlag, welcher sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt (38).

αα'-Dimethyl-γ-methoxypyridin, $C_8H_{11}ON$, ,

bildet sich beim Erhitzen von γ-Chlorlutidin mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (39).

Das Methoxylutidin siedet bei 203° und hat bei 24° das spec. Gewicht 1·011 bezogen auf Wasser von 15°; es besitzt einen starken, lutidinähnlichen Geruch und ist in Wasser nur wenig löslich; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Chlorhydrat ist eine leicht lösliche, krystallinische Verbindung.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche, octaëdrische Krystalle.

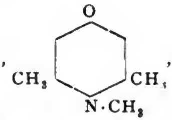
γ-Methoxylutidinjodmethylat, $C_9H_{14}ON \cdot J$, entsteht beim Erwärmen der Base mit Jodmethyl; lange, weisse, bei 204° unter Zersetzung schmelzende Prismen; beim Digeriren mit feuchtem Silberoxyd zerfällt es in ν-Methyl-γ-lutidon und Methylalkohol (39).

γ-Aethoxylutidin wird durch Erhitzen von γ-Chlorlutidin mit alkoholischem Natriumäthylat erhalten; farbloses, bei 215° ohne Zersetzung siedendes Oel von lutidinähnlichem Geruch; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch (CONRAD und ECKHARDT).

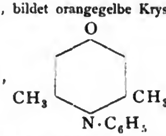
γ-Aethoxylutidinjodmethylat, $C_{10}H_{16}ON \cdot J$, wie die entsprechende Methylverbindung erhalten, ist eine schneeweisse Masse (aus Wasser), welche bei 196° schmilzt und durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Aethylalkohol in ν-Methyl-γ-lutidon übergeht (CONRAD und ECKHARDT).

γ-Lutidonjodmethylat, $C_8H_{12}ON \cdot J$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Lutidon mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung

auf 140°; die gut krystallisirende Verbindung erweicht bei 196° und schmilzt bei 242° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit; das Jodmethylat wird durch Digeriren seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd in ν-Methyl-γ-lutidon übergeführt (39).

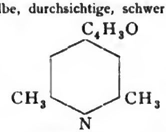
ν-Methyl-γ-lutidon, $C_8H_{11}ON + 3H_2O$, , wird durch Erhitzen der Methyllutidondicarbonsäure auf ihren Schmp. 255° (38, 39), sowie durch Digeriren der Jodmethylate des Lutidons, des Meth- und Aethoxylutidins (s. d.) mit Silberoxyd erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich sind. Das Methyllutidon schmilzt lufttrocken bei 110°, wasserfrei bei 244·5°. Mit Bromwasser entsteht zuerst ein gelbes Additionsprodukt, welches beim Schütteln rasch in ein weisses Substitutionsprodukt übergeht (Conrad und Guthzeit).

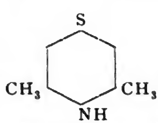
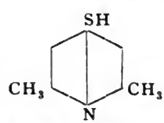
Das Platinsalz, $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Krystalle.

ν-Phenyl-γ-lutidon, $C_{13}H_{13}ON$, , entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Dihydracetsäuremethylester (40), sowie durch Erhitzen von Phenyllutidondicarbonsäure auf 270° (38). Es krystallisirt aus Wasser oder Benzol in Nadeln, welche bei 196—197° schmelzen und über 360° fast unzersetzt destilliren; es ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

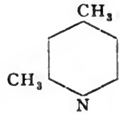
Das Platinsalz, $(C_{13}H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln, welche sich beim Erhitzen zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

Das Pikrat bildet gelbe, durchsichtige, schwer lösliche Plättchen vom Schmp. 95°.

Furfuryllutidin, , wird aus dem entsprechenden Dihydrocarbonsäureäthylester (aus Furfurol, Acetessigester und Ammoniak nach dem Verfahren von Hantzsch dargestellt) durch Oxydation mittelst salpetriger Säure, Verseifung der gebildeten Säure und Destillation ihres Kaliumsalzes mit Kalk erhalten (42).

γ-Thiolutidin, C_7H_9SN,  oder 

wird durch Erhitzen von γ-Lutidon mit Phosphorpentasulfid auf ca. 160° erhalten; es bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 205° erweichen und zwischen 210—215° allmählich sich verflüssigen; es ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich (41).

2. αγ-Dimethylpyridin, , findet sich wie das αα'-Lutidin in den Basen des Steinkohlentheers.

Zur Reindarstellung werden die Fraktionen 155—160°, 158—160° (43) bezw. 153—156° (25, 28) in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und eine nicht unerhebliche Menge concentrirter Säure hinzugefügt; auf Zusatz einer heiss bereiteten, concentrirten Quecksilberchloridlösung, welche 2 Mol. Sublimat auf 1 Mol. Base enthält, scheidet sich das Doppelsalz in Nadeln ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Das Quecksilbersalz wird durch Kalilauge zerlegt und die Base durch Destillation abgeschieden (Ladenburg und Roth).

Synthetisch wird dieses Lutidin durch Erhitzen des Pseudolutidostyrilchlorhydrats mit Zinkstaub (44), sowie durch trockene Destillation der Kalisalze der αγ-Dimethylpicolin- und nicotinsäure (45, 46) und der αγ-Lutidin-βα'β'-tricarbonsäure mit der 2—3fachen Menge Kalk im Wasserstoffstrom erhalten. Das αγ-Dimethylpyridin ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, an frisch geschnittene Gurken erinnernden Geruch besitzt und in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem; es siedet bei 154—155° (Hantzsch, Hantzsch und Voges), 156° (Schulze), 156—157° (Lunge und Rosenberg, Michael), 157° (Ladenburg und Roth); das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·9493 (Ladenburg), 0·9503 (Ladenburg uud Roth).

Die Methylgruppen müssen die αγ-Stellung einnehmen, weil bei der Oxydation der Base Lutidinsäure (αγ-Pyridindicarbonsäure) resultirt [Ladenburg und Roth (43), Lunge und Rosenberg (25)].

Das Chlor- und Bromhydrat bilden sehr feine, leicht zerfliessliche Nadeln; das Chromat ist ein nicht erstarrendes Oel.

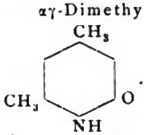
Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (vergl. oben), bildet lange, haarfeine, stark lichtbrechende, weisse Nadeln, welche bei 132° (corr.) schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind (Ladenburg).

Das Platinsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung in orangegelben Prismen, bei langsamem Verdunsten in glänzenden, bräunlichen oder orangefarbenen Tafeln ab, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 216—217° (Hantzsch) 217° (Hantzsch und Voges, Michael), 220° (Ladenburg), 227° (Schulze), 230° (Ladenburg und Roth) unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, welches sich als amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag abscheidet, bildet nach dem Umkrystallisiren mikroskopische, in Wasser schwer lösliche Blättchen, oder bei langsamer Verdunstung kurze, stumpfe, an Gypskrystalle erinnernde Prismen (Ladenburg).

Das Pikrat bildet lange, gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 177° (Michael), 176—179° (Hantzsch), 179° (Ladenburg), 181° (Hantzsch und Voges) schmelzen.

αγ-Dimethyl-α'-pyridon, α-Lutidon, Pseudolutidostyril, C_7H_9ON,



. Hantzsch machte die Beobachtung, dass Methylpseudolutidostyrilchlorhydrat beim Erhitzen im Salzsäurestrom die an das Stickstoffatom ge-

bundene Methylgruppe abspaltet und in α-Lutidonchlorhydrat übergeht; die Reindarstellung geschieht durch das Platinsalz (44). Dieselbe Verbindung erhielt COLLIE durch Erhitzen der Oxylutidinmonocarbonsäuren auf 180° bezw. 300°.

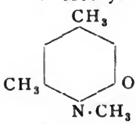
Das α-Lutidon krystallisirt aus Wasser in feinen, sich weich anfühlenden Fasern, aus Alkohol in langen, glänzenden, luftbeständigen Nadeln, welche von den genannten Lösungsmitteln leicht, von Aether schwer, von Benzol kaum aufgenommen werden. Das Pseudolutidostyril schmilzt bei 176° (COLLIE), 180°, (HANTZSCH) und siedet bei 303—305° (HANTZSCH), 306·5° (COLLIE), vollkommen unzersetzt; es ist geruch- und geschmacklos, reagirt neutral und verbindet sich mit Basen wie mit Säuren.

Pseudolutidostyrilkalium, C_7H_8KON, wird aus der Lösung des α-Lutidons in Kalilauge durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden, schwer löslichen Flittern abgeschieden.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9NO \cdot HCl + 2H_2O$, bildet kurze, dicke, nicht zerfliessliche Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht αα'-Lutidin.

Das Platinsalz, $(C_7H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich in bräunlichen, kurzen, säulenartigen Krystallen ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

ν-Methyl-α-lutidon, ν-Methylpseudolutidostyril, $C_8H_{11}ON$,



, wird durch Erhitzen von Methyldicarbocollidyliumdehydrid $C_{11}H_{13}O_4N$, mit concentrirter Schwefelsäure auf 160—180° (49), sowie durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf α-Lutidon (44) erhalten.

Die sehr hygroskopische Verbindung krystallisirt neben Schwefelsäure in sechsseitigen, flachen Tafeln, welche bei 90—92° schmelzen und bei 292° in Dampfform übergehen; das Destillat erstarrt augenblicklich zu einer weissen, wallrathähnlichen Masse. Das ν-Methyl-α-lutidon ist in Wasser, Alkohol, Benzol leicht löslich und wird aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln durch Ligroïn, krystallinisch wieder ausgefällt; in wasserfreiem Aether ist es schwer löslich und krystallisirt nur daraus in Gegenwart von festem Kalihydrat. Das Methylpseudolutidostyril, welches selbst von kochender, alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird, lässt sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Abspaltung der ν-Methylgruppe in Pseudolutidostyril, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Methyloxaminsäure, $CO - (NH - CH_3)COOH$, bezw. in eine syrupöse, aber gleichfalls die Gruppe $CO - (NH - CH_3)$ enthaltende Säure überführen; durch diese Oxydationsprodukte wird bewiesen, dass im Methyllutidonmolekül eine Methylgruppe an das Stickstoffatom gebunden ist. Der schwache, aber sehr unangenehme Geruch rührt von Verunreinigungen her; das reine Produkt ist geruch- und geschmacklos. Das Methylpseudolutidostyril bildet trotz seiner Indifferenz gegen Lackmus mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze, welche meist unter freiwilliger Säureabgabe in basische Salze übergehen (HANTZSCH).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, bildet lange, leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, welche wenig über 100° unter Verlust von Salzsäure sich verflüchtigen.

Das basische Jodhydrat, $(C_8H_{11}ON)_2HJ$, scheidet sich aus der Lösung des ν-Methyl-α-lutidons in verdünnter Jodwasserstoffsäure in feinen, gelben Nadeln ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Platinsalze.

Das normale Salz, $(C_8H_{11}ONHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, (aus wässriger Lösung) er leidet beim Austreiben seines Krystallwassers Zersetzung.

Das basische Salz, $(C_8H_{11}ON)_2(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des krystallwasserhaltigen Salzes gewonnen; lange, hellrothe Nadeln.

Das Salz, $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2C_2H_5(OH)$, wird durch Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung des Methylpseudolutidostyrils erhalten; kleine, gelbe Nadeln.

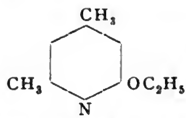
Goldchlorid fällt aus der wässrigen Lösung ein fast augenblicklich erstarrendes Oel, Chromsäure eine krystallinische, sich bald zersetzende Masse.

v-Methylpseudolutidostyrildichlorid, $C_8H_9Cl_2ON$, wird durch Erhitzen von v-Methyl-α-lutidon mit Phosphorpentachlorid auf 140°, sowie durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung desselben erhalten; glänzende, bei 187° schmelzende Nadeln.

v-Methylpseudolutidostyrildibromid, $C_8H_9Br_2ON$, scheidet sich auf Zusatz von nicht überschüssigem Bromwasser zu v-Methyl-α-lutidon in weissen, bei 173° schmelzenden Flittern ab; es ist in Wasser sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Alkohol am meisten löslich.

Nitro-v-methylpseudolutidostyril, $C_8H_{10}(NO_2)ON$, bildet sich beim Kochen von v-Methyl-α-lutidon mit verdünnter Salpetersäure; feine, gelbe, in Wasser nicht lösliche Nädelchen vom Schmp. 161°.

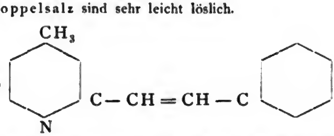
αγ-Dimethyl-α'-oxäthylpyridin, $C_9H_{13}ON$,



, entsteht durch Erhitzen von Acetessigester mit Chlorzinkammoniak in Einschmelzröhren auf 100° (50); leicht gelb gefärbte, bei 245—247° siedende Flüssigkeit von stechendem, pyridinartigem Geruch.

Das Chlorhydrat und das Platindoppelsalz sind sehr leicht löslich.

γ-Methyl-stilbazol, $C_{14}H_{13}N$,



, durch 8stündiges Erhitzen von αγ-Dimethylpyridin mit Benzaldehyd auf 215° erhalten, ist ein gelbes, dickflüssiges Oel von schwachem Geruch und starkem Ausdehnungsvermögen; es verhält sich gegen Lackmus indifferent, siedet bei 321—326° nicht ohne Zersetzung und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·0717 (51).

Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 210—211°.

Das Perjodid ist ein braunschwarzer, in Wasser nicht löslicher Niederschlag.

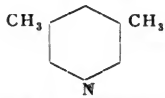
Das Pikrat, $C_{14}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 192—193°.

Das Quecksilbersalz, $C_{14}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, bildet zarte, sich filzartig zusammenballende Nadeln, welche nach vorhergehendem Sintern bei 145° schmelzen.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, fällt als gelber, amorpher Niederschlag, der sich aus heissem, alkoholischem Wasser umkrystallisiren lässt; gelbe, sehr voluminöse Nadeln vom Schmp. 183°.

Das Goldsalz, $C_{14}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich beim Versetzen einer siedenden Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid in gelben Nadeln ab.

γ-Methyl-α-stilbazoldibromid, $C_{14}H_{13}Br_2N$, wie das Stilbazoldibromid dargestellt, bildet kleine, weisse, zu Warzen vereinigte Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 139—140°.

3. ββ'-Dimethylpyridin,  , entsteht durch trockene Destillation der ββ'-Dimethylpicolinsäure mit gelöschtem Kalk im feuchten Stickstoffstrom, sowie in geringer Menge bei der Condensation von Propionaldehydammoniak mit Propionaldehyd (52).

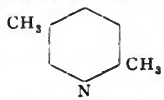
Die Base bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 169—170° siedende Flüssigkeit, welche einen milden, angenehmen, für die β-Verbindungen charakteristischen Geruch besitzt; sie ist in Wasser mässig löslich und zwar in kaltem leichter als in warmem; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·9614, bezogen auf Wasser von 4°.

Die ββ'-Stellung der Methylgruppen ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukt dieses Lutidins, der Dinicotinsäure (ββ-Pyridindicarbonsäure).

Das Quecksilbersalz bildet lange, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 170°.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet dunkelrothe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln oder Blätter, welche bei 255—256° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in gelben Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) vom Schmp. 149° und ist in Wasser schwer löslich.

4. αβ'-Dimethylpyridin,  , ist bislang nur durch sein Oxydationsprodukt, Isocinchomeronsäure, in den Basen (Fraction 150—170) des Thieröls und des Steinkohlentheers (25) nachgewiesen. Die Vermuthung, dass die Isocinchomeronsäure aus dem genannten Lutidin und nicht aus einem Pyridinhomologen mit anderen Alkylgruppen in derselben Stellung, z. B. aus dem Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) entstanden ist, stützt sich auf die Beobachtung, dass aus den genannten Basengemischen bislang nur methylirte Pyridinderivate isolirt sind.

Nicht näher untersuchte Lutidine haben Storch (54) durch Einwirkung von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure auf Glycerin, Cahours und Étard (55) beim Durchleiten von Nicotin durch glühende Röhren, Vohl (56) als Nebenprodukt bei der Darstellung des α-Methyl-β'-äthylpyridins aus Aldehydammoniak erhalten.

Collidine*), $C_8H_{11}N$.

Anderson (1) isolirte aus dem Thieröl eine den Xylidinen isomere Base, $C_8H_{11}N$, und nannte dieselbe eben dieser Beziehung wegen Collidin. Dasselbe ist aber nach den Untersuchungen von Weidel und Pick (2) keine einheitliche

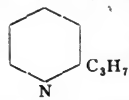
---

*) 1) Anderson, Transact. of the Royal Soc. of Edinburg 21, 1, pag. 219; vergl. Richard, Bull. soc. chim. 32, pag. 488; Ber. 1880, pag. 197. 2) Weidel u. Pick, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 656. 3) Williams, Chem. Soc. Qu. (3) 7, pag. 97. 4) Church u. Owen, Phil. Mag. (4) 20, pag. 110. 5) Williams, Transact. of the Royal Soc. of Edindurg 21, 2, pag. 309; Jahresber. 1855, pag. 550. 6) Wurtz, Compt. rend. 95, pag. 263. 7) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 91, pag. 296; Bull. soc. chim. 34, pag. 210 u. 634; Ber. 1880, pag. 1996. 8) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 95, pag. 298; Ber. 1882, pag. 2378; Bull. soc. chim. 42, pag. 100;

Verbindung, sondern ein Gemenge von isomeren Basen gewesen. Dasselbe gilt auch für die Collidine, welche WILLIAMS (3) bezw. CHURCH und OWEN (4) aus den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer bez. des irischen Torfes isolirt haben. Auch die Collidine, welche WILLIAMS (5), WURTZ (6), OECHSNER DE CONINCK (7, 8) bei der Destillation des Cinchonins bezw. des Brucins (8) mit Kali erhalten haben, können bei dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht mehr als einheitliche Verbindungen gelten. In dem folgenden Kapitel sind deshalb auch nur diejenigen Pyridinbasen von der Formel $C_8H_{11}N$ eingehender behandelt, welche auf Grund der vorliegenden Untersuchungen als chemische Individuen gelten können.

Der Theorie nach sind 22 Isomere, nämlich 3 Propyl-, 3 Isopropyl-, 6 Trimethyl- und 10 Methyläthylpyridine möglich.

A. Propylpyridine, $C_5H_4N \cdot C_3H_7$.

1. α-Propylpyridin, Conyrin, , wurde zuerst von A. HOFMANN (9) durch trockne Destillation des Coniinchlorhydrats mit Zinkstaub und später von LADENBURG (10) auf demselben Wege aus dem optisch inactiven, synthetischen α-Propylpiperidin dargestellt. Das unveränderte Coniin wird aus der salzsauren Lösung als Nitrosoverbindung abgeschieden (HOFMANN).

Das reine Conyrin ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, an Pyridin und Picolin erinnernden, aber weniger durchdringenden Geruch besitzt; es ist leichter als Wasser und siedet unter einem Druck von 758 Millim. bei 166—168°. Die von HOFMANN beobachtete blaue Fluorescenz ist auf die Verunreinigung durch einen Kohlenwasserstoff zurückzuführen, von dem sich die Base durch Ueberführung in das Platindoppelsalz trennen lässt (LADENBURG). Durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 280—300° oder durch Natrium in heisser, alkoholischer Lösung entsteht optisch inactives Propylpiperidin. Die Base ist als ein in α-Stellung monosubstituirtes Pyridin aufzufassen, weil es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure liefert. (HOFMANN).

Die Salze sind alle leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Ber. 1884, Rf. pag. 439. 9) HOFMANN, Ber. 1884, pag. 825. 10) LADENBURG, Ber. 1886, pag. 2580; Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 11) LADENBURG, Ber. 1889, pag. 2588, vergl. MATZDORFF, Ber. 1890, pag. 2711. 12) ALEXANDER, Ber. 1890, pag. 2714. 13) EINHORN und LIEBRECHT, Ber. 1887, pag. 1592. 14) EINHORN, Ber. 1890, pag. 219. 15) LADENBURG, Ber. 1886, pag. 439 u. 2578, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 16) CAHOURS u. ÉTARD, Compt. rend. 92, pag. 1079, Ber. 1881, pag. 1415. 17) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 106, pag. 858 u. 1604; Ber. 1888 Rf., pag. 359 u. 533. 18) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 108, pag. 58 und 809; Ber. 1889 Rf., pag. 265 u. 400. 19) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 1587, Ann. chem. pharm. 247, pag. 22. 20) LADENBURG, Ber. 1884, pag. 772, 1121, 1676; Ber. 1885, pag. 1587; Ann. chem. pharm. 247, pag. 25. 21) SCHULTZ, Ber. 1887, pag. 2720; Ann. chem. pharm. 247, pag. 46. 22) KRAEMER u. PINNER, Ber. 1870, pag. 77. 23) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. chem. pharm. 59, pag. 296, vergl. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 401. 24) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. chem. pharm. 61, pag. 5. 25) WURTZ, Compt. rend. 88, pag. 90. 26) BABO, Jahresber. 1857, pag. 387. 27) HEINTZ u. WISLICENUS, POGG. Ann. 105, pag. 577. 28) BAEYER, Ann. chem. pharm. Suppl. V, pag. 94. 29) VOHL, Jahresber. 1870, pag. 807 30) ADOR u. BAEYER, Ber. 1868,

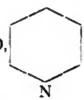
Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet monokline, tafelförmige oder cubische Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 159—160° schmelzen (LADENBURG).

Das Goldsalz bildet lange, gelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind (HOFMANN).

α-Propylpyridiniumjodid wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Conyrin bei gewöhnlicher Temperatur oder noch leichter im Einschmelzrohr bei 100° erhalten; dickflüssiges, in Wasser leicht lösliches Oel (9).

α-Propylpyridiniumchlorid wird aus der Jodmethylatverbindung durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten; grossstrahlige, krystallinische Masse (HOFMANN).

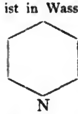
Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet schöne, schwer lösliche Krystalle (HOFMANN).

α-Picolylmethylalkin, $C_8H_{11}NO$,  $CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, wird durch Erhitzen von Picolin mit Acetaldehyd und Wasser auf 160° erhalten (11).

Die Base bildet grosse Prismen, welche bei 32° schmelzen und bei 113·5° unter 13 Millim. Druck unzersetzt sieden; sie ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen Tafeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 189° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz krystallisirt gut und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

α-Lutidylalkin, $C_8H_{11}NO$,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, entsteht durch 8stündiges Erhitzen molekularer Mengen von α-Aethylpyridin und Formaldehyd mit der Hälfte des Gewichtes an Wasser in Einschmelzröhren auf 160° (56).

Das Alkin ist ein farbloses, dickes, bei 128—131° unter 17 Millim. Druck siedendes Oel, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet undeutlich ausgebildete Krystalle, welche bei 142° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_8H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, nicht charakteristischen Formen vom Schmp. 71°.

---

pag. 189. 31) SCHIFF, Ann. chem. pharm. Suppl. VI, pag. 19. 32) ADOR u. BAEYER, Ann. chem. pharm. 155, pag. 310. 33) DÜRKOPF, Ber. 1887, pag. 444. 34) KRAEMER, Ber. 1870, pag. 262. 35) DÜRKOPF, Ber. 1885, pag. 920. 36) HOFMANN, Ber. 1884, pag. 1905. 37) TAWILDAROW, Ann. chem. pharm. 176, pag. 15. 38) PLÖCHL, Ber. 1887, pag. 722. 39) HESEKIEL, Ber. 1885, pag. 3091. 40) SCHLAUGK, Inaug.-Dissert. Kiel 1888. 41) PLATH, Inaug.-Dissert. Kiel 1889. 42) HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 404. 43) DÜRKOPF, Ber. 1885, pag. 928 u. 3432. 44) DÜRKOPF u. SCHLAUGK, Ber. 1887, pag. 1160; Ber. 1888, pag. 294. 45) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 232. 46) WURTZ, Compt. rend. 95, pag. 263; Bull. soc. chim. 37, pag. 194. 47) PLATH, Ber. 1888, pag. 3086. 48) WILLIAMS, Transact. of the Royl. Soc. of Edinb. 21, 2, pag. 309; Chem. Gaz. 1885, pag. 301 u. 305; Ann. chim. phys. (3) 45, pag. 488; Journ. f. pr. Chem. 66, pag. 334; Jahresber. 1855, pag. 549. 49) MOHLER, Ber. 1888, pag. 1006. 50) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 32; Ber. 1882, pag. 2914. 51) DÜRKOPF, Ber. 1888, pag. 2713. 52) RIEHM, Ann. chem. pharm. 238, pag. 1. 53) PFEIFFER, Ber. 1887, pag. 1343. 54) NENCKI, Journ. f. pr. Chem. (2) 26, pag. 49. 55) ENGLER u. RIEHM, Ber. 1886, pag. 40. 56) LADENBURG u. ADAM, Ber. 1890, pag. 1673.

Schon vorher war der Versuch gemacht, dieses Alkin durch 8stündiges Erhitzen von α-Picolin mit Glycolchlorhydrin auf 140° zu erhalten; es entsteht auch eine Base von gleicher Zusammensetzung, die aber nicht zu isoliren ist (12).

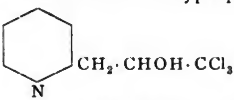
Das Platinsalz, $(C_8H_{11}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle vom Zersetzungsschmelzpunkt 200°.

Das Goldsalz bildet glänzende, gelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 99—100°.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser leicht löslich.

Das Jodcadmiumsalz und das Jodwismuthsalz bilden amorphe Niederschläge.

ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin, $C_8H_8NOCl_3$,



, wird durch 8—10stündiges Erhitzen des weissen, krystallinischen Additionsproduktes von α-Picolin und Choral mit oder ohne Condensationsmittel erhalten; sechsseitige Tafeln (aus Alkohol) mit stark basischen Eigenschaften vom Schmp. 86—87° (13). Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Trichlor-α-oxypropylpyridin das Kaliumsalz der α-Pyridylacrylsäure, indem die Chlormethylgruppe unter Verlust von allem Chlor in die Carboxylgruppe übergeht.

Pyridyl-ω-trichlorpropylen, $C_5H_4N\cdot CH=CH\cdot CH_3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin; prismatische Nadeln vom Schmp. 97° (aus absolutem Alkohol) (14).

α-Allylpyridin, $C_5H_4N\cdot(CH=\overset{\alpha}{C}H\cdot CH_3)$, entsteht durch 10stündiges Erhitzen von reinem α-Picolin mit Paraldehyd auf 250—260°; dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 189—190° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9595 besitzt. Die α-Stellung der Allylgruppe wird durch Oxydation der Base mittelst Kaliumpermanganat zu Picolinsäure bewiesen. Durch Reduction nach der LADENBURG'schen Methode wird das Allylpyridin in α-Propylpiperidin (inactives Coniin) übergeführt (15).

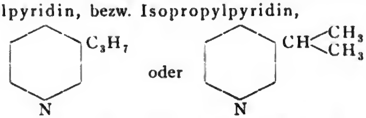
Das Platinsalz, $(C_8H_9N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz fällt als Oel, welches sofort zu kleinen Nadeln erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 135—136° liegt. —

Das Quecksilbersalz ist ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Jodcadmiumsalz fällt ölig, erstarrt aber langsam zu unschönen Krystallen.

2. β-Propylpyridin, bezw. Isopropylpyridin,



beim Hindurchleiten von Nicotindampf durch dunkelroth glühende Röhren erhalten, ist eine zur Polymerisation sich neigende Flüssigkeit vom Siedep. 170°. Die β-Stellung der Propyl- (Isopropyl-) gruppe ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukte dieser Base, der Nicotinsäure (16).

3. β-Propyl- bezw. Isopropylpyridin hat OECHSNER DE CONINCK (17) aus dem faulenden Fleische von Seepolypen isolirt. Dasselbe bildet ein gelbliches, ziemlich bewegliches, an der Luft sich bräunendes, sehr hygroskopisches

Oel, welches einen betäubenden Geruch besitzt und in Wasser wenig löslich ist; es siedet unzersetzt bei 202° und hat das spec. Gew. 0 9865.

Diese Base ist als ein in β-Stellung monosubstituirtes Collidin aufzufassen, weil sie bei der Oxydation in Nicotinsäure übergeht (18).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$, bildet zerfliessliche, redialfasrige Massen; das Bromhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HBr$, ist dem Chlorhydrat ähnlich.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N)_2PtCl_4$, ist ein hellbraunes, schwer lösliches Pulver.

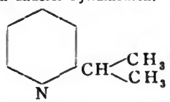
Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangefarbenes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver.

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist eine hellgelbe Fällung.

Das Quecksilbersalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2HgCl_2$, krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche sich in feuchter Luft verändern und in Wasser schwer löslich sind.

Das Quecksilbersalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 3HgCl_2$, bildet längere, sich leicht gelblich färbende Nadeln, welche von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

Das Jodmethylat, $C_8H_{11}N \cdot CH_3J$, krystallisirt in feinen Nadeln, welche sich in Alkohol lösen und an feuchter Luft sich nur langsam zersetzen; es verhält sich gegen alkoholisches Kali wie die entsprechenden Verbindungen anderer Pyridinbasen.

4. α-Isopropylpyridin, 

, wird neben γ-Isopropylpyridin nach der LADENBURG'schen Methode durch Erhitzen von Pyridin mit Jodpropyl oder Isopropyljodid erhalten. Das α-Isopropylpyridin sammelt sich nach vielfachem Fractioniren in der Fraction 155—160°, während sich die γ-Base besonders in der Fraction 176—180° anhäuft. Eine vollständige Trennung der beiden Isomeren gründet sich auf die verschieden grosse Löslichkeit ihrer Platindoppelsalze in Wasser (19).

Das α-Isopropylpyridin ist eine unangenehm riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 158—159° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9342 besitzt. Das α- bezw. γ-Isopropylpyridin wird durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung in die entsprechende Piperidinbase übergeführt. Die Constitution dieses Collidins ist durch Oxydation der Base zu Picolinsäure erbracht.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hexagonale, rhomboëdrische, in Wasser nicht schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 170°.

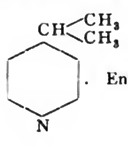
Das Goldsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser meist ölig aus und erstarrt dann zu gelben, in Wasser ziemlich schwer löslichen Blättern vom Schmp. 91°.

Das Quecksilbersalz bildet schwer lösliche, wohl ausgebildete Krystalle, die etwa bei 90° schmelzen.

Das Pikrat, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Nadeln vom Schmp. 116° ab.

α-Isopropylpyridiniumjodid entsteht beim Erwärmen von Jodmethyl und Isopropylpyridin auf 100°; gelbe, krystallinische, hygroskopische Masse.

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, bildet gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 128° schmelzende Blätter.

5. γ-Isopropylpyridin, 

. Entstehung vergl. α-Isopropylpyridin.

Dasselbe ist eine sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche in Wasser schwer löslich ist und bei 177—179° siedet; das spec. Gew. beträgt 0·9439 (20).

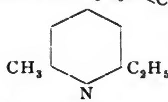
Die Constitution der Base ergiebt sich aus der Oxydation zu Isonicotinsäure (LADENBURG).

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 205°.

Das Goldsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle.

B. Methyläthylpyridine, $C_5H_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}$.

6. α-Methyl-α'-äthylpyridin,



, entsteht neben α-Methyl-γ-äthylpyridin durch einstündiges Erhitzen von α-Picolin und Jodäthyl auf 280—300°; nach vielfachem Destilliren enthält die Fraction 158—163° hauptsächlich das α-Methyl-α'-äthylpyridin, die Fraction 169—174 dagegen das α-Methyl-γ-äthylpyridin (21).

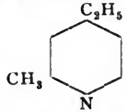
Das α-Methyl-α'-äthylpyridin ist eine stark lichtbrechende, hygroskopische, ölige Flüssigkeit, welche einen süsslichen, an Picolin erinnernden Geruch besitzt und in Wasser fast unlöslich ist. Das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·93615, bei 10° 0·92797, der Siedepunkt liegt wie bereits erwähnt zwischen 158—163°.

Das α-Methyl-α'-äthylpyridin lässt sich durch Natrium und Alkohol in die entsprechende Piperidinbase überführen; dasselbe muss als eine αα'-Verbindung aufgefasst werden, weil es bei der Oxydation Dipicolinsäure liefert.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in triklinen, tafelförmigen Krystallen ab, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind und bei 173—174° schmelzen.

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt; im reinen Zustande bildet es in Wasser schwer lösliche, gelbe Nadeln vom Schmp. 110°.

7. α-Methyl-γ-äthylpyridin,



, bildet sich neben α-Methyl-α'-äthylpyridin (siehe dieses) beim Erhitzen von Jodäthyl mit α-Picolin auf 280 bis 300°. Dasselbe ist eine farblose, sehr hygroskopische, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche in Wasser wenig löslich ist. Die Base siedet bei 169—174°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·9353 und lässt sich nach der LADENBURG'schen Methode in die entsprechende Hydrobase überführen. Die αγ-Stellung der Alkylgruppen ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukt der Base, der Lutidinsäure, und zwar muss das Aethyl die γ-Stellung einnehmen, weil die α-Stellung der Methylgruppe durch das Ausgangsmaterial (α-Picolin) bestimmt ist (21) (vergl. Thierölcollidin).

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N\cdot HCl)\cdot PtCl_4$, bildet rothgelbe, tafelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 190°.

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches erst nach längerer Zeit erstarrt; gelbe Nadeln vom Schmp. 90°.

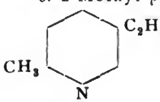
8. Thierölcollidin ist entweder mit α-Methyl-γ-äthylpyridin identisch oder ist als α-Aethyl-γ-methylpyridin aufzufassen. Beide Annahmen sind berechtigt,

weil bei der Oxydation Lutidinsäure entsteht. Dasselbe wurde von WEIDEL und PICK aus dem sogen. Thierölcollidin (Fraction 170—180) mit Hülfe des Platinsalzes isolirt; die aus diesem regenerirte Base ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches einen nicht unangenehmen, aromatischen, aber doch an Pyridin erinnernden Geruch besitzt. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich und wird daraus durch Erwärmen wieder abgeschieden; es siedet bei 178·7° (corr.) und besitzt bei 16·8° das spec. Gew. 0 9286 (2).

Die Salze krystallisiren nicht.

Aus dem abweichenden Verhalten der Basen lässt sich nicht mit Sicherheit auf eine Verschiedenheit schliessen, weil das αγ-Collidin von SCHULTZ nicht in reinem Zustande erhalten wurde.

9. α-Methyl-β'-äthylpyridin, Aldehydcollidin, Aldehydin,



, findet sich neben andern Pyridinbasen an Essigsäure gebunden in dem Vorlauf des Fuselöls vom Rohspiritus (22). Synthetisch wird es in geringen Mengen bei der trocknen Destillation von Tigrensäure, $C_4H_7N_3O_2$ (23), sowie beim Glühen von Thialdin mit gelöschtem Kalk erhalten (24); es entsteht ferner beim Erhitzen von Aldolammoniak (25), von Aldehydammoniak für sich (26, 27), mit Harnstoff (28, 29), mit Harnstoff und essigsaurem Ammoniak (30), mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (31, 32), sowie mit Paraldehyd auf 200° (33). Dieselbe Base entsteht beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak auf 160° (34, 35), mit Aethylamin, Amylamin oder Acetamid (36), durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylidenbromid bei 125—140° (38), von Salmiak auf Aethylenglycol bei 180—190° (36), auf Paraldehyd bei höherer Temperatur (38), sowie durch Erhitzen von Paraldehyd und Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid auf 160° (39).

Darstellungsweisen. Das Aldehydcollidin wird in grösserer Menge durch 9 stündiges Erhitzen von Aethylidenchlorid (1 Thl.) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (2 Thle.) auf 160° in Einschmelzröhren erhalten und aus dem sich bildenden Basengemisch nach dem Trocknen über Kali durch mehrfaches Fractioniren abgeschieden (34, 35). Am vortheilhaftesten lässt sich diese Base durch 8—9 stündiges Erhitzen von Aldehydammoniak (1 Thl.) und Paraldehyd (3 Thle.) in Einschmelzröhren auf 200° oder in Autoclaven auf 220° gewinnen (33). Nachdem die flüchtigen Antheile des Reactionsproduktes mit Wasserdämpfen übergetrieben sind, wird das Destillat mit Salzsäure übersättigt, um die gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoffe durch Abdampfen bis zur Syrupsdicke oder durch Ausschütteln mit Aether entfernen zu können. Aus dem Chlorhydrat wird die Base in der bekannten Weise abgeschieden und durch mehrfaches Fractioniren rein erhalten.

Das Aldehydcollidin ist ein farblos bleibendes Oel von mässig starkem, aromatischem, durchaus nicht unangenehmem Geruch; es ist in Wasser wenig löslich und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·9389 (DÜRKOPF), 0·9395 (WURTZ) bezogen auf Wasser von + 4° C., 0·9444 (VOHL). Es siedet bei 176° (BAYER, DÜRKOPF), 174—176° SCHLAUGK (40)], 175—179° [PLATH (41)], 177—179° (WURTZ), 178—179 (VOHL), 180—182° (KRAEMER) und geht bei der Behandlung mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung in die entsprechende Hexahydrobase über (DÜRKOPF).

Das Aldehydcollidin ist auf Grund seiner Oxydationsprodukte als ein α-Methyl-β'-äthylpyridin aufzufassen; durch partielle Oxydation entsteht zunächst β-Methylpyridinmonocarbonsäure, welche sich beim Erhitzen mit gelöschtem

Kalk in α-Picolin und Kohlensäure spaltet; bei weiterer Oxydation verwandelt sich diese Säure in Isocinchomeronsäure (αβ'-Pyridindicarbonsäure); die Aethylgruppe muss folglich die β'-Stellung einnehmen (43, 44).

Die Salze sind fast alle leicht löslich.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Nadeln oder triklinen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern und bei 180° schmelzen; es verliert bei längerem Kochen mit Wasser keine Salzsäure (39).

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, vom Schmp. 69—71° (42), 72° (39).

Das Pikrat, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, vierseitige, in Wasser schwer lösliche Tafeln vom Schmp. 157° (39, 45).

Das Perjodid, $C_8H_{12}NJ_3$, durch Erhitzen von rauchender Jodwasserstoffsäure und Aldehydcollidin mit amorphem Phosphor auf 140° erhalten, bildet braunblaue Prismen (45).

Das Collidinäthyljodid, $C_8H_{11}N \cdot C_2H_5J$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche rhombische Tafeln (Ador und Baeyer).

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $(C_8H_{11}N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen.

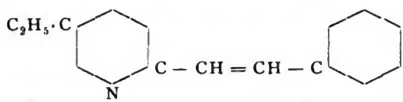
Collidinäthyloxydhydrat, $C_8H_{11}N \cdot C_2H_5OH$, ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche unter der Luftpumpe zu einem Syrup eintrocknet.

Collidinoxäthylchlorid, $C_8H_{11}N{<}{}^{Cl}_{O \cdot C_2H_5}$, wird durch mehrtägiges Erhitzen gleicher Moleküle Collidin und Aethylenchlorhydrin mit Wasser auf 100° erhalten (46).

Das Platinsalz, $\left(C_8H_{11}N{<}{}^{Cl}_{OC_2H_5}\right)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe, klinorhombische Krystalle, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Oxäthylcollidinhydrat wird aus dem Chlorid durch Schütteln mit Silberoxyd gewonnen. Dasselbe besitzt stark basische Eigenschaften, ist in Wasser löslich und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

β'-Aethyl-α-stilbazol,



$= C_{15}H_{15}N$, durch 6 stündiges Erhitzen von Aldehydcollidin und Benzaldehyd auf 220° gewonnen, krystallisirt aus Ligroïn in grossen, derben, monoklinen Krystallen, aus Alkohol in glänzenden, breiten, seideweichen Nadeln vom Schmelzpunkt 58·5°. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Wasser aber nicht löslich (47).

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl$, bildet weisse Nadeln vom Schmp. 193°.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, fällt in kleinen, orangefarbenen Nädelchen aus, welche in kaltem Wasser unlöslich sind und bei 188° unter Gasentwicklung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald zu verfilzten, gelben, glanzlosen Nadeln erstarrt. Schmp. 168°.

Das Zinnsalz, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot SnCl_2 + 3H_2O$, wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 245·5—246° erhalten.

Das Quecksilbersalz, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, bildet lange, glänzende Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind und bei 196° schmelzen.

Das Pikrat, $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, derben Nadeln, aus Wasser in langen, seideartigen Nadeln vom Schmp. 203°.

Das Jodwismuthsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HJ)_2BiJ_3$, scheidet sich als mikrokrystallinisches, ziegelrothes Pulver ab, welches bei 237—238° unter Zersetzung schmilzt.

β'-Aethyl-α-stilbazoldibromid, $C_{15}H_{15}NBr_2$, wie die entsprechende

Stilbazolverbindung (vergl. pag. 492) hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmp. 127·5—128°. Durch Kochen mit essigsaurem Silber und Eisessig lassen sich die beiden Bromatome durch Acetylgruppen ersetzen. Die neue Verbindung ist ein dünnflüssiges, hellrothes Oel, welches bei 315—320° siedet und sich bald zersetzt (47).

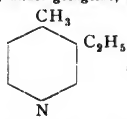
Mit dem Aldehydcollidin ist vielleicht das sogen. α-Collidin identisch, welches neben sogen. β-Collidin (γ-Methyl-β-äthylpyridin) bei der trocknen Destillation von Cinchonin und Brucin mit Kali entsteht. Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 180—182° siedet (80). — Bei der Oxydation dieses Basengemisches erhielt OECHSNER DE CONINCK ausser den sich vom β-Collidin ableitenden Säuren (Homonicotinsäure und Cinchomeronsäure) eine dritte Säure, welche vielleicht mit der Isocinchomeronsäure identisch ist oder nur ein Gemenge der beiden erstgenannten Säuren vorstellt.

Durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf ein derartiges Basengemisch (Siedep. 179—183°) hat WURTZ das Chlorid des sogen. Oxäthyl-α-collidins erhalten, welches sich viel leichter bildet als die entsprechende Verbindung des Aldehydcollidins und sich auch in seinen Salzen von diesem unterscheidet. Diese Verschiedenheiten würden gegen die Identität der Base mit dem Aldehydcollidin sprechen (46).

Salze des Oxäthyl-α-collidins.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$, ist in heissem Wasser weit schwerer löslich und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in das Doppelsalz, $(C_{10}H_{15}NOCl)_2PtCl_2$; braune, glänzende Schuppen.

Das Goldsalz, $(C_{10}H_{16}NOCl)AuCl_3$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln.

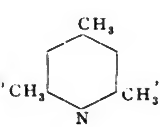
10. γ-Methyl-β-äthylpyridin, , sogen. β-Collidin, entsteht bei der trocknen Destillation von Cinchonin (7, 48) und Brucin (8) mit Kali.

Das sogen. β-Collidin ist eine stark lichtbrechende, ungefärbte Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt; es zieht aus feuchter Luft leicht Wasser an und bildet ein Hydrat von der Formel $C_8H_{11}N + H_2O$. Das γ-Methyl-β-äthylpyridin siedet unter einem Druck von 753·5 Millim. bei 195—196° und hat bei 0° das spec. Gew. 0·96562 (7).

Die Constitution dieser Base ergiebt sich aus ihren Oxydationsprodukten, der Homonicotinsäure (γ-Methylpyridinmonocarbonsäure) bezw. der Cinchomeronsäure (γβ-Dicarbonsäure). Da die Homonicotinsäure die Methylgruppe in γ-Stellung enthält, so bleibt für die Aethylgruppe nur die β-Stellung übrig (8).

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein krystallinisches, orangerothes Pulver, welches durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureverlust in die Platinoverbindung $(C_8H_{11}N)_2PtCl_4$ übergeht; gelbes, krystallinisches Pulver.

C. Trimethylpyridine.

10. αγα'-Trimethylpyridin, symmetrisches Collidin, ,

findet sich im Steinkohlentheer und kann aus der Fraction 160—172° mit Hülfe des Quecksilbersalzes abgeschieden werden (49). Synthetisch entsteht es bei der trocknen Destillation von $\alpha\gamma\alpha'$-trimethyldinicotinsaurem Kalium mit der doppelten Menge nicht ganz wasserfreien Aetzkalks (50), sowie durch Einwirkung von Aceton auf Aldehydammoniak bei 200° (51). In geringen Mengen bildet es sich durch 3—4 tägiges Erhitzen von Harnstoff und Aceton mit Phosphorsäureanhydrid oder besser mit Chlorzink auf 110—140° (52). Das symmetrische Trimethylpyridin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche bei 171—172° (HANTZSCH), 171—172° (corr.) (MOHLER), 167—168° (DÜRKOPF) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9312 bezogen auf Wasser von + 4° (DÜRKOPF), bei 15° 0·917 (HANTZSCH), bei derselben Temperatur 0·9224 (MOHLER) besitzt. Die Base ist in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem und bildet gut krystallisirende, wohl charakterisirte Salze.

Dieses Collidin muss seiner Entstehung nach als ein $\alpha\gamma\alpha'$-Trimethylpyridin aufgefasst werden, vergl. Dihydrocollidindicarbonsäureester.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{11}N\cdot HCl$, bildet lange, feine, weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren (MOHLER, DÜRKOPF).

Das Jodhydrat, $C_8H_{11}N\cdot HJ$, bildet derbe Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und über 230° erhitzt, sich bräunen (HANTZSCH).

Das Nitrat wird in sechsseitigen Blättern erhalten, die erst bei ihrem Zersetzungspunkte (über 300°) schmelzen (MOHLER).

Das Sulfat bildet kräftige, durchsichtige Prismen oder Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 203° (MOHLER), 205° (DÜRKOPF) schmelzen.

Das Dichromat, $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in langen, gelben, lichtempfindlichen Säulen ab, welche schwer löslich sind und sich bei 190° zersetzen (MOHLER).

Das Quecksilbersalz, $C_8H_{11}N\cdot HCl\cdot 2HgCl_2$, fällt in Nadeln oder Blättern aus und krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in langen, schrotsägeförmigen Prismen vom Schmp. 155° (MOHLER, DÜRKOPF).

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein in Wasser schwer löslicher, gelber Niederschlag, der bei 240° vollständig verkohlt ist (HANTZSCH, DÜRKOPF).

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in langen, rein gelben Nadeln, die an der Luft matt und spröde werden; es schmilzt bei 114—115° (MOHLER) nach vorhergehendem Sintern bei 106° (DÜRKOPF).

Das Pikrat, $C_8H_{11}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet lange, goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° (MOHLER, DÜRKOPF).

$\alpha\gamma\alpha'$-Trimethyl-$\beta\beta'$-dibrompyridin, sym. Dibromcollidin, $C_8H_9Br_2N$, bildet sich durch Einwirkung von Brom (2 Thle.) auf in Wasser gelöstes $\alpha\gamma\alpha'$-trimethyldinicotinsaures Kalium (1 Thl.). Das Reactionsprodukt ist ein schweres, bald krystallinisch erstarrendes Oel, das nach dem Umschmelzen unter Wasser aus Alkohol in schneeweissen, perlmutterglänzenden Krystallbändern sich abscheidet. Dasselbe ist in Wasser fast gar nicht, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform löslich. Das Dibromcollidin schmilzt bei 81° und siedet unter 726 Millim. Druck bei 262—263° fast unzersetzt; es verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und ist mit Wasserdämpfen, denen es einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch ertheilt, leicht flüchtig. Es ist eine schwache Base, welche sich beim Kochen aus selbst stark saurer Lösung langsam verflüchtigt und durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in $\beta\beta'$-Dibrompyridintricarbonsäure überführt wird (53).

Das Chlorhydrat, $C_8H_9Br_2N\cdot HCl$, bildet kleine, dicke, stark glänzende, luftbeständige Polyeder, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 202—204° sich zersetzen.

Das Platinsalz, $(C_8H_9Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln.

Das Goldsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nädelchen.

Das Chromat, $(C_8H_9Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$, krystallisirt in Nadeln, welche sich am Licht dunkel färben und beim Kochen mit Wasser sich zersetzen; es schmilzt bei 146°.

Das Pikrat bildet dunkelgelbe, in Wasser nicht lösliche, flache Prismen vom Schmelzpunkt 159—160°.

αγα'-Trimethyl-ββ'-diäthoxypyridin, ββ'-Diäthoxycollidin, $C_5N{(CH_3)_3 \atop (OC_2H_5)_2}$, bildet sich durch mehrtägiges Erhitzen von sym. Dibromcollidin mit alkoholischem Natriumäthylat; es ist eine bei 217 bis 219° unter 726 Millim. Druck siedende Flüssigkeit (53).

Collidindibromid, $C_8H_{11}NBr_2$, wird durch Mischen gleicher Moleküle Brom und symmetrischem Collidin erhalten. Orangefarbener, unbeständiger, krystallinischer Niederschlag (53).

Mit dem symmetrischen Collidin wird auch die Pyridinbase identisch sein, welche ENGLER und RIEHM durch Einwirkung von Mesityloxyd auf Acetamid erhalten haben, und die sie ihrer Entstehung nach für ein Trimethylpyridin ansprechen.

D. Collidine von unbekannter Constitution.

12. Paracollidin entsteht in geringer Menge bei der Darstellung von Aldehydcollidin aus alkoholischem Aldehydammoniak (32). Es ist eine dem Aldehydcollidin ähnliche Base, welche einen stechenden, aromatischen Geruch besitzt und bei 220—230° siedet. Die Salze haben noch weniger Neigung zur Krystallisation als die des Aldehydcollidins.

Ueber die Constitution des Paracollidins ist nichts bekannt; vielleicht ist dasselbe als ein Polymeres des Aldehydins aufzufassen.

13. Ein Collidin vom Siedep. 173·8° haben WEIDEL und PICK (2) mit Hülfe des Platinsalzes aus dem Thierölcollidin abgeschieden, aber nicht näher untersucht. Das Platinsalz schien noch aus zwei verschiedenen Krystallindividuen zusammengesetzt zu sein.

14. Ein Collidin (?) entsteht nach NENCKI (54) beim Faulen von Leim; es ist eine Flüssigkeit, welche sich in Wasser leichter als Aldehydcollidin löst.

Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet flache, mikroskopische Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Parvoline,*) $C_9H_{13}N$.

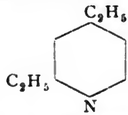
In den Destillationsprodukten der bituminösen Schiefer von Dorsetshire wies GR. WILLIAMS (1) neben Pyridin, sogen. Picolin und Collidin eine Base, $C_9H_{13}N$, nach, welche er ihrer geringen Flüchtigkeit wegen »Parvolin« nannte. Die späteren eingehenderen Untersuchungen über die höheren Homologen des Pyridins lassen jedoch vermuthen, dass dieses Parvolin, sowie die von THENIUS (2) aus dem Stein-

*) 1) WILLIAMS, Jahresber. 1854, pag. 495. 2) THENIUS, Inaug.-Dissert., Göttingen 1861; Jahresber. 1861, pag. 502. 3) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2966; Ann. chem. pharm. 247, pag. 48. 4) DENNSTEDT, Ber. 1890, pag. 2750. 5) ENGELMANN, Ann. chim. pharm. 231, pag. 37; Ber. 1886, Rf. pag. 16. 6) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1515. 7) EPSTEIN, Ann. pharm. 231, pag. 1; Ber. 1886, Rf. pag. 18. 8) ALTAR, Ann. chem. pharm. 237, pag. 190; Ber. 1887, Rf. pag. 106. 9) WAAGE, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 708; Ber. 1883, pag. 2665. 10) HOPPE, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 634; Ber. 1888, Rf. pag. 784. 11) HESEKIEL, Ber. 1885, pag. 3097. 12) PLÖCHL, Ber. 1887, pag 722. 13) DÜRKOPF und SCHLAUGK, Ber. 1888, pag. 832. 14) DÜRKOPF und GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 685. 15) DÜRKOPF und GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 692 u. 1112. 16) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 91, pag. 296; Bull. soc. chim. 34,

kohlentheer isolirte Base von gleicher Zusammensetzung keine einheitlichen Verbindungen gewesen sind, sondern als Gemenge verschiedener Isomere aufgefasst werden müssen.

Von den der Theorie nach möglichen 54 isomeren Parvolinen, welche als Butyl- (3 Normal-, 3 Iso-, 3 Tertiär-), Propylmethyl- (10 Normalpropylmethyl-, 10 Isopropylmethyl-), Diäthyl- (6) Aethyldimethyl (16), Tetramethyl- (3) pyridine unterschieden werden, sind mit Sicherheit nur 6 bekannt.

1. αγ-Diäthylpyridin,



, entsteht neben α- und γ-Aethylpyridin beim Erhitzen von Pyridin und Jodäthyl (3) (vergl. α-Aethylpyridin), sowie neben α-Aethylpyridin durch Ueberleiten von Pyridin und Aethylakohol über mässig erhitzten Zinkstaub (4).

Das αγ-Diäthylpyridin ist eine farblose, sehr unangenehm riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 187—188° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9338 besitzt.

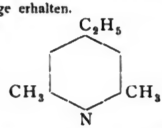
Die αγ-Stellung der Alkylgruppen wird durch Oxydation der Base zu Lutidinsäure bewiesen.

Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche, orangegelbe Prismen, vom Schmp. 170—171°.

Das Pikrat, $C_9H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden Prismen, aus Alkohol in grösseren Tafeln vom Schmp. 98—100°, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Das Quecksilbersalz fällt ölig und erstarrt, zuweilen krystallinisch; das Goldsalz und das Jodcadmiumsalz werden als ölige Niederschläge erhalten.

2. γ-Aethyl-αα-'dimethylpyridin,



, entsteht bei der trocknen Destillation von γ-äthyl-αα'-dimethyldinicotinsaurem Kalium mit Kalk (5); es ist ein farbloses, bei 185° siedendes, aromatisch riechendes Oel, welches bei 14° das spec. Gew. 0·916 besitzt und in kaltem Wasser löslicher ist als in heissem.

Die Constititution dieses Parvolins ist durch seine Synthese aus der Parvolindicarbonsäure, bezw. aus dem Dihydroparvolindicarbonsäureester bedingt, in welchen nach Analogieversuchen von HANTZSCH (6) und EPSTEIN (7) die aus dem Aldehyd stammende Aethylgruppe die γ-Stellung, die Methylgruppen des Acetessigesters die αα'-Stellung einnehmen müssen. Die auf solche Weise ermittelte Constitu-

---

pag. 21; Ber. 1880, pag. 1196. 17) GAUTIER u. ÉTARD, Bull. 48, pag. 11; vergl. GAUTIER, Ber. 1887, Rf. pag. 337. 18) MATZDORFF, Ber. 1890, pag. 2709. 19) PRAUSNITZ, Ber. 1890, pag. 2725. 20) STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 420; Ber. 1890, Rf. pag. 745. 21) GASTON LE BOU, Ber. 1880, pag. 2000. 22) JÄCKEL, Ann. chem. pharm. 246, pag. 37; Ber. 1888, Rf. pag. 638. 23) OCHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 106, pag. 858; Ber. 1888, Rf. pag. 359 u. 533; Ber. 1889, Rf. pag. 265 u. 400; Compt. rend. 110, pag. 1339; Ber. 1890 Rf. pag. 593; Compt. rend. 112, pag. 584; Ber. 1891, pag. 319. 24) GUARESCHI und MOSSO, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 429. 25) GÖTTSCH, Inaug.-Dissert., Kiel 1890, pag. 26 26) KRAFT u. MAI, Ber. 1889, pag. 1757.

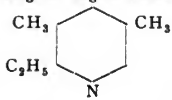
tionsformel findet in den Oxydationsprodukten der Base, der α'-Methyl-γ-äthylpicolinsäure bezw. der α'-Methyllutidinsäure ihre Bestätigung (8).

Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)PtCl_4$, ist eine in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, krystallinische Masse vom Schmp. 210—211° (ENGELMANN).

Das Dichromat, $(C_9H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$, ist ein in Wasser leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag, der bei 200° sich vollkommen zersetzt (ENGELMANN).

Das Pikrat bildet feine, bei 119—120° schmelzende Nadeln.

Die wässrige Lösung des Parvolins giebt mit Zinksulfat, Bleinitrat, Quecksilberchlorid dicke, weisse Niederschläge, mit Kupfersulfat einen hellgrünen, unlöslichen Niederschlag; Eisenchlorid, Kobaltnitrat, Nickelsulfat erzeugen in derselben Lösung nur langsam schwache Fällungen.

3. α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin,  , WAAGE's Parvolin, bildet sich beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak (9), Methyläthylacroleïnammoniak (?) (10), in Einschmelzröhren auf 230° bezw. 200°, beim Erhitzen von Propionaldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid auf 160—170° (11), sowie durch Einwirkung von Propionaldehyd auf eine concentrirte Salmiaklösung bei höherer Temperatur (12).

Das α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin wird am vortheilhaftesten durch Erhitzen von Propionaldehydammoniak mit Paraldehyd (13) bezw. mit Propionaldehyd (14) in den aus den Gleichungen

$$\text{I.}\quad C_3H_6ONH_3 + 3C_2H_4O = C_9H_{13}N + 4H_2O,$$

$$\text{II.}\quad 3C_3H_6ONH_3 + 6C_3H_6O = 2C_9H_{13}N + C_9H_{19}N + 9H_2O$$

sich ergebenden Mengenverhältnissen (10 Stunden bezw. 6 Stunden auf 210°) erhalten. Die Abscheidung und Reinigung der Rohbase geschieht in der beim Aldehydcollidin beschriebenen Weise.

Die nach der ersten Gleichung erhaltene Rohbase ist ein Gemenge von α-Picolin, α-Methyl-β'-äthylpyridin und α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin, welche sich einigermaassen durch vielfaches Fractioniren von einander trennen lassen; aus der Fraction 180—200° wird das genannte Parvolin mittelst des Quecksilberdoppelsalzes abgeschieden. Das nach dem zweiten Verfahren entstandene Basengemisch (ββ'-Dimethylpyridin, α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin, αβγβ'-Tetramethylpyridin, α-Aethyl-ββ'-dimethylpiperidin) wird zur Entfernung der secundären Basen in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt; die aus dem Chlorhydrat durch Kali wieder abgeschiedene und getrocknete Rohbase wird durch vielfaches Destilliren in die Fractionen I, 170 bis 180° (ββ'-dimethylpyridin), II, 197—199° (α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin), III, 219—221° (αβγβ'-Tetramethylpyridin) zerlegt.

Die durch das Quecksilbersalz gereinigte Base ist ein farbloses, licht- und luftbeständiges Oel, welches bei 188° (uncorr.) (DÜRKOPF und SCHLAUGK), 195 bis 198° (HOPPE), 196—200° (HESEKIEL), 198—199° (corr.) (DÜRKOPF und GÖTTSCH) 198—200° (corr.) (WAAGE) siedet; sie besitzt einen milden, angenehm süsslichen Geruch und ist in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem. Das spec. Gewicht beträgt bei 0° 0·94185, bei 16° 0·92894 bezogen auf Wasser von 4° C. Dieses Parvolin wurde auf Grund seiner nicht sicher identificirten Oxydationsprodukte für ein in αγ- (WAAGE) bezw. in αβ'- (HOPPE) Stellung alkylirtes Pyridin angesprochen. Diese Annahme beruht jedoch auf einem Irrthum, da sich die Base durch Oxydation in eine Dimethylpyridinmonocarbonsäure bezw. in eine Pyridintricarbonsäure (Carbodinicotinsäure, COOH in αββ') überführen lässt. Da nun in der erwähnten Dimethylpyridinmonocarbonsäure die Methylgruppen die ββ'-Stellung einnehmen (sonst könnte sie nicht durch Abspaltung von Kohlensäure

in ββ'-Lutidin übergehen), so bleibt für die Aethylgruppe nur die α-Stellung übrig (DÜRKOPF und SCHLAUGK; DÜRKOPF und GÖTTSCH).

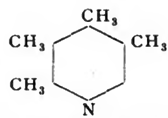
Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet spiessförmige, zu Büscheln vereinigte, blättrige Nadeln oder dunkelrothe, monokline Tafeln, welche bei 184° (DÜRKOPF und SCHLAUGK), 188° (WAAGE), 189° (DÜRKOPF und GÖTTSCH) schmelzen und in kaltem Wasser mässig schwer löslich sind.

Das Platososalz, $(C_9H_{13}N)_2PtCl_4$, ist ein schwefelgelbes, amorphes Pulver (WAAGE).

Das Goldsalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel; zarte, glänzende Nadeln oder dünne, citronengelbe, rhombenförmige Flitter vom Schmp. 81—82° (DÜRKOPF und GÖTTSCH), 86—87° (DÜRKOPF und SCHLAUGK), (aus salzsäurehaltigem Wasser); in kaltem Wasser schwer löslich.

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot 3HgCl_2$, bildet lange, rein weisse, glänzende, spiessige Nadeln oder kleine, gut ausgebildete, rhombische Tafeln, welche bei 116° (DÜRKOPF und SCHLAUCK), 117—119° (DÜRKOPF und GÖTTSCH) schmelzen und in schwach salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind.

Das Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet zarte, lebhaft glänzende, gelbe, rhombische Prismen, welche bei 149° (WAAGE), 152° (DÜRKOPF und SCHLAUGK) schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

4. αβγβ'-Tetramethylpyridin, 

. Darstellung (vergl. α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin). Die aus der Fraction 219—221° mittelst des Platinsalzes isolirte Base ist ein farbloses, licht- und luftbeständiges, in Wasser schwer lösliches Oel, welches bei 216—217° siedet und einen schwachen, an Nicotin erinnernden Geruch besitzt.

Das genannte Parvolin ist als ein in αβγβ'-Stellung methylirtes Pyridin aufzufassen, weil es bei der Oxydation in eine Dimethylpyridindicarbonsäure übergeht, welche wahrscheinlich mit der αγ-Dimethyldinicotinsäure identisch ist (15).

Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelblich rothe Nadeln oder Säulen, welche sich in Wasser schwer lösen und bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

Das Goldsalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist in feinen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 138—140°.

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, bildet lange, glänzende Flitter (aus salzsäurehaltigem Wasser) oder monokline Krystalle (aus stark saurer Lösung), welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 158—159° schmelzen.

Parvoline unbekannter Constitution.

Ein Parvolin entsteht bei der trocknen Destillation der bituminösen Schiefer (1) und der Steinkohlen (2). Die sicher nicht einheitliche Base ist eine bei 188° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·966 bei 22°.

Ein zweites Parvolin wurde von OCHSNER DE CONINCK (16) neben β-Aethylpyridin, γ-Methyl-β-äthylpyridin bei der Destillation von Cinchonin mit Kali erhalten. Die nicht ganz reine Base siedet bei 220°.

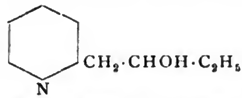
Das Platinsalz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein braungelbes Krystallpulver.

Eine Base, $C_9H_{13}N$ (?) (vergl. NENCKI, Ingli alcaloidi cadaverici di Selmi, Bologna 1880) entsteht bei der Fäulniss von Pferdefleisch und Fischfleisch [Makrele (17)]. Dieses Parvolin bildet eine bei 205—210° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft verharzt.

Anhang.

Ein **Butylpyridin**, $C_5H_4N \cdot C_4H_9$, ist nicht bekannt, wohl aber eine, diesem entsprechende Oxyverbindung, das

α-**Picolyläthylalkin**, $C_9H_{13}NO$,



Dasselbe wird durch 10stündiges Erhitzen molekularer Mengen von α-Picolin und Propionaldehyd mit Wasser (etwas mehr als die Hälfte des angewendeten Picolins) in Einschmelzröhren auf 160—170° erhalten (18).

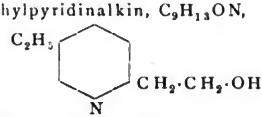
Das α-Picolyläthylalkin ist ein farbloses, sich an der Luft allmählich gelblich färbendes Oel, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und unter 18 Millim. Druck bei 125—127° siedet; es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Das Alkin geht beim Stehen über Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in α-Crotylpyridin über (18).

Das Platinsalz, $(C_9H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$, bildet würfelähnliche Krystalle, welche bei 154° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_9H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 97·5 bis 99°.

Ein **αβ'-Diäthylpyridin** ist nicht bekannt, wohl aber die diesem entsprechende Oxyverbindung, das

β'-Aethyl-α-methylpyridinalkin, $C_9H_{13}ON$,



Dasselbe entsteht durch 12stündiges Erhitzen von Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) (8 Grm.), Formaldehyd (6 Grm.) mit Natronlauge (4 Grm. einer wässrigen $\frac{1}{10}$ Lösung) in Einschmelzröhren auf 160—170° (19).

Die Base bildet ein schwach gelblich gefärbtes, dickliches Oel, welches unter 18 Millim. Druck bei 147—149° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·066 besitzt.

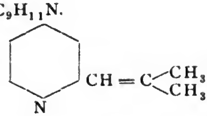
Das Platinsalz, $(C_9H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothe, würfelförmige Krystalle vom Zersetzungsschmelzpunkt 159°.

Das Goldsalz krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, das Pikrat in kleinen, säulenförmigen Krystallen; beide Salze sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das Jodcadmiumsalz ist ölig.

Dehydroparvoline, $C_9H_{11}N$.

α-**Isobutylenpyridin**,



wird durch 10stündiges Erhitzen von α-Picolin (8 Grm.), Aceton (5 Grm.) mit etwas Chlorzink in Einschmelzröhren auf 250—260° erhalten und aus den Fractionen von 190—210° mittelst des Quecksilbersalzes isolirt (20).

Das Isobutylenpyridin ist ein in Wasser sehr wenig lösliches, bei 200° siedendes Oel von schön blauer Fluorescenz und eigenthümlich mildem, nicht unan-

genehmem Geruch, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in warmem. Das spec. Gewicht bei 0° beträgt 0·9715 bezogen auf Wasser von + 4° C.

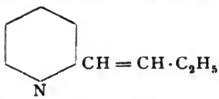
Das Chlorhydrat scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung auf Zusatz von Benzol in langen, glänzenden Prismen ab, welche über Schwefelsäure verwittern und wasserfrei bei 140—141° schmelzen.

Das Platinsalz, $(C_9H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet glänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser) vom Zersetzungsschmelzpunkt 163—164°.

Das Goldsalz, $C_9H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, krystallisirt aus Salzsäure in glänzenden sehr dünnen Blättern, die aus breiten, an einander gereihten Nadeln bestehen; das bei 135—137° schmelzende Salz, welches in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, zersetzt sich mit der Zeit.

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{11}N\cdot HCl\cdot HgCl_2$, bildet lange, feine, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser), welche bei 144—145° schmelzen und in reinem Wasser schwer löslich sind.

Das Pikrat krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 177°, welche in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

α-Crotylpyridin, 

, entsteht aus dem α-Picolylmethylalkin durch Abspaltung von Wasser; zu dem Zweck wird das entsprechende Alkin (1 Thl.) mit concentrirter Salzsäure (3—4 Thle.) 4 Stunden lang in Einschmelzröhren auf 160—170° erhitzt (18).

Das Crotylpyridin, welches nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittelst Natrium und nach dem Verjagen dieses Lösungsmittels unter einem Druck von 75 Millim. bei 147—149° siedet, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Conyringeruch. Die Base ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

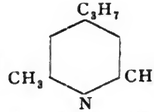
Das Platinsalz, $(C_9H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 140°. Das Goldsalz, $C_9H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, krystallisirt in Nädelchen vom Schmp. 127·5—130°.

Coridine, $C_{10}H_{15}N$.

1. Coridin, $C_{10}H_{15}N$, findet sich im Steinkohlentheer (2), sowie in den Schieferölen (21). Die in Wasser nur wenig lösliche Base besitzt einen schwachen, an frisches Leder erinnernden Geruch, dem sie ihren Namen verdankt; sie siedet bei 211° und hat bei 22° das spec. Gew. 0·974.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Die mit diesem Namen bezeichnete Base ist wie das bereits erwähnte Parvolin und das noch zu erwähnende Rubidin und Viridin gleicher Herkunft sicher ein Gemenge verschiedener Isomeren.

2. αα'-Dimethyl-γ-propylpyridin, γ-Propyllutidin, 

, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von αα'-dimethyl-γ-propyldinicotinsaurem Kali (1 Thl.) mit Kalk (7 Thle.) (22); es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 193—196° unter 718 Millim. Druck siedet und in Wasser schwer löslich ist. —

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Spiesse vom Schmp. 185°

Die Constitution dieses Coridins ergiebt sich aus der Synthese des αα'-Dimethyl-γ-propyldihydrodinicotinsäureäthylesters, $C_5H_2(C_3H_7)(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$.

3. Coridin, $C_{10}H_{15}N$, von unbekannter Constitution, hat OECHSNER DE CONINCK (23) neben β-Propylpyridin aus dem faulenden Fleische von Seepolypen isolirt.

Dasselbe ist eine hellgelbe, angenehm (nach blühendem Ginster) riechende Flüssigkeit, welche gegen 230° siedet und das spec. Gew. 1·18 besitzt. Die an der Luft sich bräunende und allmählich verharzende Base ist in Aether, Alkohol leicht löslich und zieht keine Kohlensäure an.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$, bildet feine, sehr leicht lösliche Nadeln, welche sich an der Luft erst rosa, dann roth, und später braun färben.

Das Bromhydrat, $C_{10}H_{15}N \cdot HBr$, bildet weisse, an der Luft sich röthende Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelrothes Pulver, welches in Wasser nicht löslich ist und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Das Salz, $(C_{10}H_{15}N)_2PtCl_4$, bildet hellbraune Blättchen vom Schmp. 206°.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist eine hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Fällung.

Das Jodmethylat, $C_{10}H_{15}N \cdot CH_3J$, giebt in warmer, alkoholischer Lösung mit wenig concentrirter Kalilauge eine lebhafte Röthung.

Dieselbe Base entsteht wahrscheinlich bei der Fäulniss des Fibrins; nach der Beschreibung von GUARESCHI und MOSSO (24) bildet das so gewonnene Ptomaïn ein braunes, schnell verharzendes, stark alkalisches Oel von schwachem pyridin- oder coniinähnlichem Geruch, welches in Wasser wenig löslich ist.

Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen, cholesterinähnlichen Platten, die etwas zerfliesslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein leichter, fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Rubidine, $C_{11}H_{17}N$.

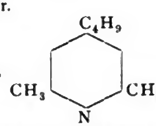
Rubidin, $C_{11}H_{17}N$, ist von THENIUS (2) im Steinkohlentheer aufgefunden und so genannt worden, weil sich die meisten Salze dieser Base an der Luft roth färbten.

Das Rubidin bildet eine bei 230° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1·017 bei 22°.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein unlösliches, röthliches Krystallpulver.

Das Quecksilbersalz schmilzt bei 32°.

Im Uebrigen gilt das über »Coridin« Gesagte auch hier.

αα'-Dimethyl-γ-isobutylpyridin, γ-Isobutyllutidin, ,

wird durch Destillation von isobutyllutidindicarbonsaurem Kalium mit Kalk erhalten (5).

Das Isobutyllutidin ist ein sehr bitter schmeckendes, nach Veilchen riechendes Oel, welches bei 210—213° siedet und bei 18° das spec. Gew. 0·8961° besitzt; es ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heissem.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der unter Aufschäumen bei 208—209° schmilzt.

Das Bichromat, $(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$, bildet in heissem Wasser leicht lösliche, gelbe Blättchen.

Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 114—115° schmelzen.

Die Constitution dieses Rubidins ergiebt sich aus der Synthese des Isobutyllutidinhydrocarbonsäureäthylesters ($\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-isobuthyldihydrodinicotinsäureäthylester).

Viridine, $C_{12}H_{19}N$.

Viridin, $C_{12}H_{19}N$, nannte ihrer schwachen, grünlichen Fluorescenz wegen THENIUS (2) eine aus dem Steinkohlentheer isolirte, flüssige Base, welche bei 251° siedet und bei 22° das spec. Gew. 1·024 besitzt.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein grünbrauner, unlöslicher Niederschlag. Das Quecksilbersalz schmilzt bei 35°.

Im Uebrigen gilt das über »Coridin« Gesagte auch hier.

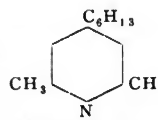
Viridin, $C_{12}H_{19}N$, entsteht neben Picolin [wahrscheinlich $\beta\beta'$-Dimethylpyridin (25)] und α-Aethyl-$\beta\beta'$-dimethylpyridin durch 40—42stündiges Erhitzen von Methyläthylacroleïnammoniak auf 200° (10).

Das Reactionsprodukt wird in Salzsäure gelöst und die indifferenten Bestandtheile durch Schütteln mit Aether entfernt; nach diesem Reinigungsverfahren wird das Basengemisch in der üblichen Weise durch Natronhydrat abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen über metallischem Natrium der fractionirten Destillation unterworfen. Das Viridin wird aus dem bei 230—235° siedenden Antheile mittelst des Quecksilbersalzes abgeschieden; die Constitution ist nicht bekannt.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{19}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe, monokline Krystalle, welche bei 135° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{19}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, ist ein goldgelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 93°.

$\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-hexylpyridin, γ-Hexyllutidin,

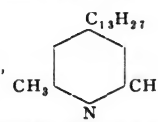


$= C_{13}H_{21}N$, bildet sich bei der trocknen Destillation von rohem hexyllutidindicarbonsaurem Kalium mit Kalk (22). Das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-hexylpyridin ist ein schwach blau fluorescirendes Oel, welches bei 249—251° und 718·5 Millim. Druck siedet. Die Constitution der Base ergiebt sich aus der Synthese des Hexyllutidinhydrodicarbonsäureäthylesters ($\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-hexyldihydrodinicotinsäureäthylester).

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{21}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet lange, orangefarbene Prismen vom Schmp. 163°.

Das Silbersalz, $(C_{13}H_{21}N)_2AgNO_3$, bildet feine, bei 65° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol löslich sind.

$\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-tridecylpyridin, γ-Tridecyllutidin,



$= C_{20}H_{35}N$, wird durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorhydrats der Tridecyllutidindicarbonsäure mit Natronkalk im Vacuum erhalten (26). Das Tridecyllutidin ist ein wenig gefärbtes Oel, welches unter 13 Millim. Druck bei 215—217° siedet und einen schwachen, aber immer noch charakteristischen Pyridingeruch besitzt.

Das Platinsalz, $(C_{20}H_{35}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, leicht schmelzbare Blättchen.

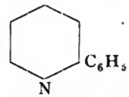
Die Constitution dieser Base ergiebt sich aus der Synthese des Tridecyllutidinhydrodicarbonsäureäthylesters ($\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-tridecyldihydrodinicotinsäureäthylester).

Pyridinbasen mit aromatischen Seitenketten.*)

A. Phenylpyridine.

a) Monophenylpyridine, $C_{11}H_9N$.

Die 3 der Theorie nach möglichen Isomeren sind bekannt.

1. α-Phenylpyridin, , entsteht neben α-Phenylpyridylketon bei der Destillation des Calciumsalzes der α-Phenylpyridindicarbonsäure mit Kalk (1).

Zu dem Zweck löst man 1 Thl. der genannten Säure in Natronlauge, löscht mit dieser Lösung 10 Thle. CaO und destillirt das Gemisch aus Röhren im Vacuum. Die Trennung des α-Phenylpyridins von dem gleichzeitig entstehenden α-Phenylpyridylketon beruht auf der Löslichkeit des ersteren in verdünnter Salzsäure; die Abscheidung aus dem Chlorhydrat geschieht in der üblichen Weise.

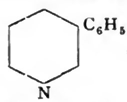
Das α-Phenylpyridin ist ein schwach gelbes, sich an der Luft bräunendes Oel von angenehmem, diphenylaminähnlichem Geruch, welches unter 749 Millim. Druck bei 268·5—270·5° siedet und schwerer als Wasser ist. Es wird von Alkohol und Aether leicht, von Wasser nicht aufgenommen; es ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig.

Die Phenylgruppe muss im Pyridinkern die α-Stellung einnehmen, weil die Base bei der Oxydation Picolinsäure liefert.

Das Chlorhydrat bildet lange, weiche, in Wasser sehr leicht lösliche Fäden.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in feinen, hellorangegelben Nädelchen, welche in Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether fast unlöslich sind.

Das Pikrat bildet gelbe, zu Schuppen vereinigte Nädelchen, welche bei etwa 169—172° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

2. β-Phenylpyridin, , wird durch Glühen des Calciumsalzes der β-Phenylpyridindicarbonsäure mit Kalk (5 Thle.) erhalten. Die Reindarstellung des β-Phenylpyridins gelingt durch wiederholtes Lösen des Destillats in Salzsäure, Fällen dieser Lösung mit Kalilauge und durch Destillation der freien Base.

Dieselbe Verbindung entsteht bei 6stündigem Erhitzen von Pyrrol (5 Grm.) mit Benzalchlorid (12 Grm.) und alkoholischem Natriumalkoholat (3·5 Grm. Natrium in 50 Cbcm. absolutem Alkohol) auf 160—170° (2).

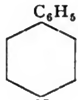
Das β-Phenylpyridin ist ein fast farbloses, beim Stehen sich bräunendes Oel von diphenylähnlichem Geruch, welches unter 749 Millim. Druck bei 269—270° siedet und schwerer als Wasser ist; es wird von Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren leicht, von Wasser aber nicht aufgenommen.

*) 1) SKRAUP u. COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 436. 2) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 1887, pag. 191. 3) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1518. 4) PAAL u. STRASSER, Ber. 1887, pag. 2764. 5) DÖBNER u. KUNTZE, Ann. chem. pharm. 249, pag. 109; Ber. 1889, Rf. pag. 24. 6) FEIST, Ber. 1890, pag. 3726. 7) ENGLER u. HEINE, Ber. 1873, pag. 638. 8) ENGLER und RIEHM, Ber. 1886, pag. 40. 9) RIEHM, Ann. chem. pharm. 238, pag. 27. 10) HANTZSCH Ber. 1884, pag. 2916. 11) BALLY, Ber. 1887, pag. 2590. 12) SCHIFF u. PILUTI, Ber. 1883 pag. 1607. 13) LEPETIT, Ber. 1887, pag. 2397.

Die β-Stellung der Phenylgruppe ergiebt sich aus dem Oxydationsprodukt der Base, der Nicotinsäure.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, bildet lichtorangegelbe Nädelchen, welche in Wasser und verdünnter Salzsäure fast nicht löslich sind.

Das Pikrat bildet weiche, lichtgelbe, in heissem Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 161—163·5°.

3. γ-Phenylpyridin, , entsteht durch Glühen des sauren Kaliumsalzes (1 Thl.) der Phenylpyridintetracarbonsäure mit Kalk (1 Thl.) (3).

Das γ-Phenylpyridin krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, welche bei 77—78° schmelzen und bei 274—275° unzersetzt destilliren; es ist in Wasser ziemlich reichlich löslich, mit Wasserdämpfen aber fast gar nicht flüchtig.

Das γ-Phenylpyridin wird durch Kochen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung nicht angegriffen, durch siedende Kaliumpermanganatlösung jedoch in Isonicotinsäure übergeführt; durch dieses Oxydationprodukt ist der Nachweis erbracht, dass die Phenylgruppe im Pyridinkern die γ-Stellung einnimmt.

Das Chlorhydrat bildet luftbeständige Nadeln.

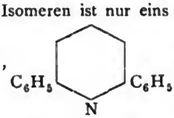
Das Platinsalz, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, besteht aus hellgelben, mikroskopisch kleinen, fast unlöslichen Körnern.

Das Dichromat, $(C_{11}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, fällt als Oel, welches bald zu langen, orangefarbenen Nadeln erstarrt; es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser nicht scharf gegen 155° und zersetzt sich, in grösserer Menge erhitzt, plötzlich unter lebhaftem Glühen.

Das Pikrat bildet feine, gelbe, in siedendem Alkohol und Wasser schwer lösliche Nadeln, vom Schmp. 195—196°.

b) Diphenylpyridine, $C_{17}H_{13}N$.

Von den 6 möglichen Isomeren ist nur eins bekannt.

αα'-Diphenylpyridin, , wird durch starkes Glühen des Calciumsalzes (1 Thl.) der αα'-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure mit gebranntem Kalk (4—5 Thle.) (4) oder durch Erhitzen von αα'-Diphenylpyridintricarbonsäure mit Natronkalk (5) erhalten. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in das Chlorhydrat übergeführt, aus dem die Base nach dem Filtriren durch Kalihydrat in Form von weissen, verfilzten Nadeln abgeschieden wird.

Das αα'-Diphenylpyridin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln oder Spiessen vom Schmp. 81—82° (Paal und Strasser); es besitzt in der Wärme einen zimmtartigen Geruch, destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur (weit über 360°) und löst sich in den üblichen, organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser; durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung wird es in die betreffende Piperidinbase und in eine bei 310° schmelzende Verbindung übergeführt.

Die Constitution des αα'-Diphenylpyridins ist durch die Constitution der αα'-Diphenyl-γ-pyridincarbonsäure bezw. der αα'-Diphenylpyridintricarbonsäure bedingt.

Das Chlorhydrat dissociirt beim Eindampfen in wässriger Lösung (Paal u. Strasser)

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + xC_2H_6O$, scheidet sich aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von absolutem Alkohol (4—5 fache Vol.) in langen, glänzenden, orangegefärbten, zu Drusen vereinigten Nadeln ab, welche an der Luft verwittern und getrocknet bei 205° schmelzen (PAAL u. STRASSER).

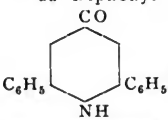
Das Goldsalz, $C_{17}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 201—202° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind (PAAL u. STRASSER).

Das Chromat, $(C_{17}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7 + (C_{17}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_4$, bildet orangegelbe, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln (DÖBNER u. KUNTZE).

Das Pikrat ist eine gelbe, krystallinische Verbindung (DÖBNER u. KUNTZE).

Das Jodmethylat, $C_{17}H_{13}N \cdot CH_3J$, wird durch 12stündiges Erhitzen von αα'-Diphenylpyridin mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100° erhalten; grosse, weisse, gefiederte Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 203°. Das Jodmethylat wird durch Natronlauge nicht verändert (PAAL u. STRASSER).

αα'-Diphenyl-γ-oxypyridin, αα'-Diphenyl-γ-pyridon, $C_{17}H_{13}NO$,



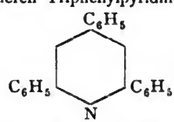
, entsteht durch Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure mit sehr concentrirtem alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 160°.

Es bildet fast farblose, schillernde Krystallflitter, welche bei 267° schmelzen und sich in kaltem Wasser und Alkohol nicht, auch in verdünnten Säuren, Alkalien und Carbonaten so gut wie gar nicht lösen (6).

c) Triphenylpyridine, $C_{23}H_{17}N$.

Von den 6 möglichen isomeren Triphenylpyridinen ist nur eins bekannt.

αγα'-Triphenylpyridin,



(?), Acetophenonin, wird durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in siedendes Acetophenon (1 Mol.) unter allmählicher Zugabe von wasserfreier Phosphorsäure (etwas mehr als 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid) erhalten und aus der noch heissen Masse durch Destillation abgeschieden. Das αγα'-Triphenylpyridin wird dem Destillat durch heisse, concentrirte Salzsäure entzogen und aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt (7, 8).

Das αγα'-Trimethylpyridin krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 130° (7, 8), 135° (9) schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es wird durch Kochen mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht merklich angegriffen.

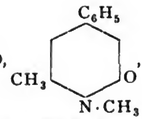
Das Chlorhydrat bildet kleine, tafelförmige Krystalle, die schon durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

Das Platinsalz, $(C_{23}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelbes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Krystallpulver (RIEHM).

Das Trinitroacetophenonin entsteht durch Eintragen der gepulverten Base in rauchende Salpetersäure; schwach gelblich gefärbte Nadeln (ENGLER u. HEINE).

B. Phenylpicoline, $C_{12}H_{11}N$.

Derivate.

ν-Methyl-α-methyl-γ-phenyl-α'-ketopyridin, $C_{13}H_{13}NO$,  ,

ist das methylirte Pseudostyril des γ-Phenylpicolins; dasselbe entsteht aus dem Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170—180° unter Abspaltung von Essigsäure (10).

Das ν-Methyl-α-methyl-γ-phenyl-α'-ketopyridin bildet kurze, glänzende, bei 112° schmelzende Prismen, welche in Aether nur schwer, in heissem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol sehr leicht, in Benzol etwas minder leicht löslich sind.

Das neutral reagirende Pseudostyril bildet meist gut krystallisirte, schwer lösliche Salze, welche schon durch reines Wasser zersetzt werden.

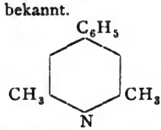
Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein lichtgelbes, äusserst schwerlösliches, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, das gegen 140° vollkommene Zersetzung erleidet.

Das Nitrat, Sulfat und Dichromat bilden schwer lösliche, weisse bezw. gelbe Nadeln. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Quecksilberoxyd- bezw. -oxydulsalzen in siedendem Wasser lösliche Verbindungen (Nadeln), mit Blei und Silbersalzen minder starke Fällungen.

C. Phenyllutidine, $C_{13}H_{13}N$.

Von den Phenyllutidinen ist nur eins bekannt.

αα'-Dimethyl-γ-phenylpyridin,  , wird durch Destillation von αα'-dimethyl-γ-phenyldinicotinsaurem Kalium mit Kalk erhalten. Die Reindarstellung geschieht durch Ueberführung in das Chlorhydrat (11, 12).

Das γ-Phenyllutidin krystallisirt aus Aether in abgeplatteten Prismen, welche bei 54·5—55° schmelzen und unter 731 Millim. Druck bei 287° destilliren; es wird durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung in γ-Phenyllupetidin und in einen Kohlenwasserstoff, $C_6H_5 \cdot C_7H_{15}$ (ι-Heptylbenzol?), übergeführt.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl + 3H_2O$, bildet feine, filzige Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und alsdann bei 300° noch nicht schmelzen.

Das Nitrat, $C_{13}H_{13}N \cdot NHO_3$, bildet nadelförmige Krystalle vom Zersetzungsschmelzpunkt 177°.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bildet schwer lösliche, orangefarbene Nadeln.

Das Dichromat und das bei 222° schmelzende Pikrat krystallisiren in Nadeln.

Das Jodmethylat bildet kleine, körnige Krystalle (aus Wasser), welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Das Platinsalz des entsprechenden Chlormethylats $(C_{13}H_{13}N \cdot CH_3Cl)PtCl_4$, schmilzt bei 248—250°.

m-Oxy-γ-phenyl-α-α'-dimethylpyridin, m-Oxyphenyllutidin, $C_{13}H_{13}NO$ $= C_5H_2N \begin{cases} CH_3 (\alpha) \\ C_6H_4 \overset{m}{(OH)} (\gamma) \\ CH_3 (\alpha') \end{cases}$, wird aus dem m-Amidophenyllutidin durch Diazo-

tiren erhalten und durch wiederholtes Auflösen in Säure und vorsichtiges Fällen mit Alkali, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt; weisse, büschelförmige Krystallaggregate vom Schmp. 191°.

Das Oxyphenyllutidin zeigt basische und phenolartige Eigenschaften und giebt gut krystallisirende Salze (13).

m-Amido-γ-phenyl-αα'-dimethylpyridin,

$$C_{13}H_{14}N_2 = C_5H_2N \begin{cases} CH_3(\alpha) \\ C_6H_4 \cdot NH_2(\gamma) \quad m \\ CH_3(\alpha') \end{cases}$$

m-Amidophenyllutidin, entsteht bei der Destillation des Calciumsalzes der m-Amidophenyllutidindicarbonsäure; weisse, warzenförmige Aggregate vom Schmp. 110° (13).

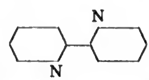
Das Quecksilbersalz bildet glänzende, gegen 160° sich zersetzende Nadeln. Das Pikrat ist ein sehr schwer löslicher, mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag.

Pyridinbasen mit zwei Pyridinkernen.*)

Dipyridyle, $C_{10}H_8N_2$.

Unter »Dipyridyle« versteht man solche Pyridinbasen, welche zwei an einander gekettete Pyridinkerne enthalten und dadurch entstanden sind, dass in einem Pyridinkerne für 1H Atom ein Pyridinrest C_5H_4N substituirend eingetreten ist.

Es sind der Theorie nach 6, mit Berücksichtigung der geometrischen Isomerie 10 Isomere möglich, von denen bislang 5 bekannt sind. Die Dipyridyle sind zweisäurige Basen.

1. αα-Dipyridyl, , entsteht neben Pyridin beim Erhitzen von picolinsaurem Kupfer; aus dem mit Wasser versetzten Reactionsprodukte wird zunächst das Pyridin durch einfaches Kochen, alsdann das Dipyridyl durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden.

Das Dipyridyl bildet derbe, stark aromatisch riechende Krystalle, welche bei 69·5° schmelzen und bei 272·5° destilliren; es ist eine schwache Base, welche von Wasser schwer, von den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Das Dipyridyl lässt sich in wässriger Lösung noch in einer Verdünnung 1 : 10·000 durch Eisensulfat nachweisen.

Durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung wird es in Dipiperidyl übergeführt.

Der eine Pyridinkern muss in dem andern die α-Stellung einnehmen, weil die Base bei der Oxydation Picolinsäure liefert (1).

Das Platinsalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet gelbe, mikroskopische Krystalle.

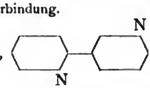
Das Ferrocyanat bildet rothgelbe, schwer lösliche Krystalle.

Das Pikrat, $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in citronengelben, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 154·5—155·5°.

---

*) 1) BLAU, Ber. 1888, pag. 1077; Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 375; Ber. 1889, Rf., pag. 667. 2) SKRAUP u. VORTMANN, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 569. 3) LEONE u. OLIVERI, Gazz. chim. 14, pag. 274, Ber. 1885, Rf., pag. 664. 4) ANDERSON, Ann. chem. pharm. 154, pag. 274. 5) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 1989. 6) WEIDEL u. RUSSO, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 850. 7) ROTH, Ber. 1886, pag. 360. 8) HEUSER u. STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 429; Ber. 1890. Rf., pag. 746. 9) AHRENS, Ber. 1888, pag. 2931. 10) LADENBURG, Ber. 1888, pag. 3099. 11) FISCHER und VAN LOO, Ber. 1886, pag. 2475.

αα-Dipyridyldiammoniumjodid, $C_{10}H_8N_2(CH_3J)_2$, ist eine citronengelbe, in Wasser leicht lösliche Verbindung.

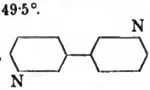
2. αβ-Dipyridyl, , durch Destillation von αβ-dipyridyldicarbonsaurem Calcium mit Kalk erhalten, ist ein mit Wasserdampf kaum flüchtiges Oel von schwachem pyridinähnlichem Geruch, welches bei 287—289° (uncorr.) siedet und schwerer als Wasser ist; es wird von Aether sehr leicht, von Wasser fast nicht aufgenommen (2).

Die Constitution des αβ-Dipyridyls ist durch die Constitution des Phenanthrolins, aus dem die obengenannte αβ-Dipyridyldicarbonsäure durch Oxydation erhalten wird, bedingt (2).

Das Chlorhydrat bildet weisse Prismen.

Das Platinsalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$, ist ein aus mikroskopischen Körnern bestehender Niederschlag, der in heissem Wasser und in heisser, mässig concentrirter Salzsäure schwer löslich ist.

Das Pikrat, $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in mattgelben Nädelchen vom Schmp. 149·5°.

3. ββ-Dipyridyl, , entsteht beim Schmelzen von ββ-Dipyridyldicarbonsäure, bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit gelöschtem Kalk (2) und neben viel Pyridin beim Glühen der Pyridinsulfosäure (3).

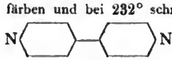
Das ββ-Dipyridyl bildet nur in völlig wasserfreiem Zustande (bei langem Stehen über entwässertem Kaliumcarbonat) grosse, tafelförmige, sehr hygroskopische Krystalle vom Schmp. 68° (Leone und Oliveri), sonst ein gelbes, dickflüssiges, beim Stehen sich bräunlich färbendes Oel, welches bei 286—288° (Leone und Oliveri), bei 291—292° unter 736 Millim. Druck (Skraup und Vortmann) siedet; sein spec. Gew. beträgt bei 0° 1·1757, bei 20° 1·1635, bei 50° 1·1493. Es ist in der Kälte fast geruchlos und nimmt erst beim Erwärmen einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch an. Die Base wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure in das Hexahydrodipyridyl, sogenanntes Nicotidin, mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung in das entsprechende Dipyperidyl, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in Nicotinsäure übergeführt.

Die Constitution des ββ-Dipyridyls ist durch die Constitution des Pseudophenanthroleins, aus dem die obengenannte ββ-Dipyridyldicarbonsäure durch Oxydation erhalten wird, bedingt (2).

Das Chlorhydrat bildet lange, weisse, nicht hygroskopische Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Das Platinsalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein orangegelber, fein pulveriger Niederschlag, der in Wasser so gut wie nicht löslich ist.

Das Pikrat, $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet lichtgelbe, mikroskopische, kurze Prismen, die bei 175° sich dunkel färben und bei 232° schmelzen.

4. γγ-Dipyridyl, , Anderson's Dipyridin, bildet sich beim Kochen von Pyridin mit Natrium (4) und bei der Destillation von picolinsaurem Calcium (5).

Darstellung. In 200 Grm. wasserfreies, auf 75—80° erwärmtes Pyridin werden innerhalb 3 Tagen 35 Grm. Natrium in kleinen Portionen (5 Grm.) eingetragen. Sobald keine Ein-

wirkung mehr stattfindet, wird der Kolben zerschlagen und aus der Reactionsmasse das unveränderte Metall durch Auslesen möglichst entfernt. Das so gewonnene, meist sehr explosive Produkt wird durch Ueberleiten von feuchter Luft, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur (10—12 Stunden), alsdann bei 100—110° (einige Stunden) allmählich zersetzt. Die Reactionsmasse wird nun in Wasser eingetragen, wodurch eine Scheidung des Natriums bezw. Natronhydrats von den Pyridinbasen erzielt wird; letztere werden mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Destillation unterworfen. Die bei 260—320° siedende Fraction wird in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte, salzsaure Lösung wird nach dem Einengen mit Kalilauge übersättigt und die sich ausscheidende Base mit wenig Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das γγ-Dipyridyl im Wasserstoffstrom destillirt, das Destillat aus Ligroïn umkrystallisirt und nochmals unter denselben Bedingungen destillirt (6).

Bei diesem Verfahren entstehen als Nebenprodukte Isonicotin und Dipyridin; letzteres findet sich als Quecksilbersalz in der Mutterlauge des obenerwähnten Quecksilbersalzes.

Mit besserer Ausbeute wird das γγ-Dipyridyl nach der von Stoehr bei der Condensation des α-Picolins erprobten Methode erhalten (vergl. αα-Dimethyldipyridyl).

Das γγ-Dipyridyl bildet fettglänzende, bitter schmeckende Tafeln, welche bei 114° schmelzen und bei 293° unter 743·6 Millim. Druck (304·8 corr.) destilliren; es sublimirt in langen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Base ist in Alkohol, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Aether etwas weniger löslich; sie wird von kaltem Wasser kaum, von heissem aber ziemlich leicht aufgenommen; sie ist in reinem Zustande geruchlos und entwickelt erst beim Erhitzen weisse, schwach riechende, zum Husten reizende Dämpte. Das γγ-Dipyridyl zieht mit grosser Begierde Wasser an und bildet mit diesem ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat von der Formel $C_{10}H_8N_2 + 2H_2O$, welches bei 73° schmilzt und sein Krystallwasser erst bei der Destillation vollständig wieder entlässt.

Die wässrige Lösung, welche schwach alkalisch reagirt, giebt mit Kupfersalzen eine bläulich weisse, mit Quecksilberchlorid bezw. Silbernitrat eine weisse Fällung. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt in einer nicht allzuverdünnten Lösung des Chlorhydrats einen hellen Niederschlag, der rasch in schmutzigblau übergeht und sich in heissem Wasser mit purpurrother Farbe löst; rothes Blutlaugensalz bewirkt unter gleichen Bedingungen nach einiger Zeit eine Abscheidung von kleinen, glänzenden, schwefelgelben Prismen.

Das γγ-Dipyridyl wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure in das Hexahydrodipyridyl (sogenanntes Isonicotin), durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung in das entsprechende Dipiperidyl übergeführt. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung entsteht Isonicotinsäure, ein sicherer Beweis dafür, dass der eine Pyridinkern die γ-Stellung in dem anderen Kern einnimmt.

Die sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnenden Salze sind fast alle leicht löslich und reagiren sauer (Weidel und Russo).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$, bildet grosse, farblose, durchsichtige, monokline Säulen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Nitrat, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, wasserhellen, rhombischen Prismen vom Schmp. 256°.

Das Sulfat, $C_{10}H_8N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in farblosen, anscheinend monoklinen Prismen ab.

Das Platinsalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein lichtgelber, in Wasser nahezu unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Quecksilbersalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)\cdot HgCl_2$, bildet glasglänzende, monokline Tafeln oder Blätter, welche in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind und durch Wasser zersetzt werden.

Das Zinnsalz, $C_{10}H_8N_2\cdot(2HCl)\cdot SnCl_2$, scheidet sich in langen, weissen Nadeln oder in kleinen, prismatischen Krystallen aus, welche in Wasser (8 Thle.) mässig, in Alkohol schwerer löslich sind.

Das Silbersalz, $C_{10}H_8N_2\cdot 2HNO_3\cdot 2AgNO_3$, krystallisirt aus den heiss zusammengebrachten Lösungen seiner Componenten in glänzenden Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Dibromdipyridyl, $C_{10}H_6Br_2N_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung des γγ-Dipyridyls; weisses, in Wasser nicht lösliches Pulver; abgeplattete Nadeln aus Alkohol.

Dimethyldipyridylammoniumjodid, $C_{10}H_8N_2(CH_3J)_2$, durch Zusammenbringen von mit Holzgeist angefeuchtetem Dipyridyl und Jodmethyl erhalten, bildet gelbrothe, starkglänzende, in Wasser leicht lösliche, monokline Krystalle (aus Wasser) (6).

Feuchtes Silberoxyd und Kalilauge bewirken eine intensive Blaufärbung und nach einiger Zeit Abscheidung humusartiger Flocken.

Diäthyldipyridyldiammoniumjodid, $C_{10}H_8N_2(C_2H_5J)_2$, durch Erhitzen von Dipyridyl und Jodäthyl auf 100° erhalten, bildet glänzende, spiessförmige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Durch Einwirkung von Silberoxyd entsteht eine amorphe, stark alkalisch reagirende Base, mit Chlorsilber durch Umsetzung ein Chlorid, welches mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{10}H_8N_2(C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ giebt (6).

5. Dipyridyl von unbekannter Constitution entsteht beim Durchleiten von Pyridindämpfen durch ein rothglühendes Glasrohr (7).

Darstellung. Das Reactionsprodukt wird der Destillation unterworfen und die bei 240 bis 250° unter 35 Millim. Druck siedende Fraction in das Chlorhydrat verwandelt, welches durch Auswaschen mit absolutem Alkohol, wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdunsten im Vacuum und Abgiessen zwischen Fliesspapier fast farblos erhalten wird. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in das Platinsalz übergeführt, aus dem die Base in der üblichen Weise regenerirt wird.

Dieses Dipyridyl ist ein hellgelbes, bei 280—282° siedendes Oel, welches bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos ist und erst beim Erwärmen einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch entwickelt; es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich; mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_8N_2\cdot 2HCl$, bildet derbe, glänzende, hygroskopische Nadeln, welche in absolutem Alkohol fast unlöslich sind, bei 200° sintern und unter theilweiser Sublimation sich allmählich schwärzen; die wässrige Lösung zeigt saure Reaction und färbt Fliesspapier in kurzer Zeit hochroth.

Das Platinsalz, $C_{10}H_8N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein hellgelber Niederschlag, der in salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure leichter löslich ist.

Das Pikrat krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, verfilzten, matt hellgelben Nädelchen vom Schmp. 208°; es ist in Alkohol und Wasser nicht schwer löslich.

Methyldipyridyle, $C_{11}H_{10}N_2$.

α-Methyldipyridyl, $\overset{\alpha}{CH_3}\cdot C_5H_3N — C_5H_4N$, wird durch Schmelzen oder besser durch 2—3stündiges Erhitzen von α-Methyldipyridylcarbonsäure auf 180—190° erhalten; weisse, bei 94° schmelzende Krystallmasse (8).

Dipicolyle, $C_{12}H_{12}N_2$.

αα-Dimethyldipyridyl, $\overset{\alpha}{CH_3}\cdot C_5H_3N\cdot C_5H_3N\cdot \overset{\alpha}{CH_3} + 4H_2O$, ensteht durch Einwirkung von Natrium auf α-Picolin (8, 9).

Darstellung. Reines α-Picolin wird in Antheilen von 20—30 Grm. in Kolben gebracht und alsdann mit der halben Gewichtsmenge Natrium versetzt. Die Kolben werden verkorkt und sich selbst überlassen; nach 7—8 Tagen wird die gelbe, feste, bröckliche, sehr hygroskopische Reactionsmasse unter fleissigem Umschütteln (um einer Explosion vorzubeugen) in Wasser eingetragen. Das Basengemisch wird durch weiteren Zusatz von Natronhydrat völlig abgeschieden und nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei 300° noch im Kolben bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche am zweckmässigsten aus einer tubulirten Retorte destillirt wird. Zur weiteren Reinigung wird die Fraction 303—306° (eine mattgelb gefärbte Krystallmasse) in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt. Letzteres wird nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in wenig Wasser gelöst und durch kohlensaures Natron zerlegt. Die sich abscheidende Base wird mit Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als blendend weisse, blättrig krystallinische Masse (HEUSER u. STÖHR).

Das αα-Dimethyldipyridyl bildet grosse, weisse Blätter (aus Wasser) oder büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Ligroïn), welche wasserhaltig bei 37—38°, wasserfrei bei 84° schmelzen und in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich sind. Die Base reagirt in wässriger Lösung nur äusserst schwach alkalisch, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und specifisch schwerer als Wasser. Das Dipicolyl besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen äusserst schwachen, nicht unangenehmen, charakteristischen Geruch, der in keiner Weise an den der Pyridinbasen erinnert. Die Base giebt mit Jodmethyl ein festes, krystallinisches Additionsprodukt, mit Bromwasser ein schwer lösliches Perbromid. Die mit Ferrocyankalium versetzte, salzsaure Lösung färbt sich gelbroth und scheidet braunrothe Täfelchen (Ferrocyanat?) aus; beim Kochen der gelbrothen Lösung entsteht sofort ein schmutzig-blaugrüner Niederschlag.

Das αα-Dimethyldipyridyl wird durch Oxydation in α-Methyldipyridylmono- bezw. αα-Dipyridyldicarbonsäure übergeführt.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + xH_2O$, krystallisirt aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in farblosen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$, scheidet sich beim Zusammenbringen der heissen Lösungen seiner Componenten in grossen, rothgelben, glänzenden Blättern von zackigem, farnkrautähnlichem Aussehen ab, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol fast unlöslich sind; es verkohlt beim Erhitzen.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet lange, tiefgelbe, feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 209—210° (aus heissem Wasser).

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 6HgCl_2$, krystallisirt in derben, zackigen, in reinem Wasser sehr schwer löslichen Blättern (aus salzsäurehaltigem Wasser), welche sich bei 210° dunkel färben und bei 220° schmelzen.

Das Zinksalz bildet büschelförmig gruppirte Nädelchen oder Prismen (aus alkoholischer Lösung).

Das Zinnsalz krystallisirt aus heisser, wässriger oder salzsaurer Lösung in prismatischen Nadeln von glänzend gelber Farbe; Schmp. 179—180°.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet kleine, wohlausgebildete, rautenförmige Täfelchen oder lange, zackige, derbe Blätter, aus an- und übereinander gelagerten Tafeln bestehend (aus Wasser), welche in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und nach vorhergehender Schwärzung bei 240° unter Gasentwicklung schmelzen.

Anhang.

Dipicolylmethan, $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup CH - C_5H_4N \\ \diagdown CH - C_5H_4N\end{matrix}$, entsteht bei zehnstündigem Erhitzen von α-Picolin mit Methylal und Chlorzink auf 280—290° (10).

Das Dipicolylmethan ist ein hellgelbes, bei 319—323° unter 760 Millim. Druck bezw. bei 203—208° unter 50 Millim. Druck siedendes Oel von schwachem, an Allylpyridin erinnerndem Geruch; es ist eine starke, zweisäurige Base, welche von Alkohol und Aether leicht, von Wasser nicht aufgenommen wird; das spec. Gew. beträgt bei 0° 1·0281 (10).

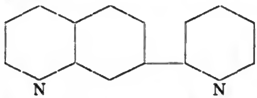
Das Chlorhydrat bildet hygroskopische Nadeln.

Das Platinsalz, $C_{13}H_{14}N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet glänzende Blätter, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl)_2 3AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmp. 160°.

Das Quecksilbersalz, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$, bildet federkielförmige, an Salmiak erinnernde Krystalle oder grosse Tafeln vom Schmp. 161°.

Das Pikrat fällt mikrokrystallinisch, das Jodcadmiumsalz in kleinen Nadeln, das Perjodid als Oel, das Jodwismuthsalz als Harz.

Chinolylpyridin, $C_{14}H_{10}N_2$, 
, wird durch trockne Destillation des Silbersalzes der Pyridylchinolincarbonsäure erhalten.

Darstellung. Das scharf getrocknete Silbersalz wird in kleinen Portionen in Retörtchen destillirt; das im Retortenhalse erstarrte Oel wird mit Wasserdampf übergetrieben und zur weiteren Reinigung in das Platinsalz übergeführt.

Das Chinolylpyridin bildet weisse, glänzende Prismen vom Schmp. 104°.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in röthlich gelben, federartig-gruppirten Nadeln.

Hydrirte Pyridinbasen*).

In dem folgenden Capitel sind diejenigen Derivate abgehandelt, welche sich durch einen Mehrgehalt von 2, 4, 6 Wasserstoffatomen von den entsprechenden Basen der Pyridinreihe unterscheiden.

Nur die Hexahydroverbindungen lassen sich in glatter Weise aus dem Pyridin und seinen Homologen durch Behandlung mit Natrium in heisser, absolut alkoholischer Lösung gewinnen (LADENBURG). Durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen [Einwirkung von Jod und Silberoxyd (LADENBURG) bezw. Brom und Natronlauge (HOFMANN) bezw. Kochen der monohalogensubstituirten Piperidinbasen mit

*) 1) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1882, pag. 1180. 2) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 1497. 3) LELLMANN u. SCHWADERER, Ber. 1889, pag. 1318. 3a) ZINKE, Ber. 1890, pag. 3766. 4) SEYFFERTH, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 242. 5) LADENBURG, Ann. 247, pag. 53. 6) LADENBURG u. KÜHLING, Ber. 1884, pag. 388 u. 513; Ann. 247, pag. 51. 7) LIEBERMANN, Ber. 1891, pag. 407. 8) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 1921. 9) HOFMANN, Ber. 1883, pag. 560. 10) LACHOWICZ u. BANDROWSKY, Monatsh. für Chem. 1888, pag. 517. 11) WALLACH u. LEHMANN, Ann. 237, pag. 241. 12) KRAUT, Ann. 210, pag. 319. 13) HYORTDAHL, Jahresber. 1886, pag. 512. 14) PELLIZZARI, Ann. 248, pag. 150. 15) BALLY, Ber. 1888, pag. 1775. 16) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 1922. 17) MERLING, Ber 1884, pag. 2139. 18) MERLING, Ber. 1886, pag. 2628. 18a) KRÜGER, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 371. 19) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 1348. 20) LAUN, Ber. 1884, pag. 680. 21) LAUN, Inaug.-Diss. Kiel 1884, pag. 32. 22) HYORTDAHL, Jahresber. 1882, pag. 1085. 23) LADENBURG, Ber. 1884, pag. 154. 24) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 1923 u. 2279. 25) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 2281. 26) LELLMANN u. GELLER, Ber. 1888, pag. 2287. 27) LELLMANN u. PEKRUN, Ann. 259, pag. 40; Ber. 1890 Rf., pag. 645. 28) LELLMANN u. BÜTTNER, Ber. 1890, pag. 1383. 29) EHRENBERG, Journ. f. pr. Chem. (2) 36, pag. 126. 30) LADENBURG,

Kalilauge (LELLMANN)] gehen diese in die Tetrahydrobasen über. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Dihydropyridinbasen ist nicht bekannt.

Die Basen der Piperidinreihe lassen sich durch Destillation ihrer Chlorhydrate mit Zinkstaub in die entsprechenden Pyridinverbindungen zurückverwandeln.

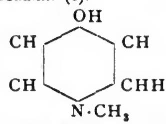
Die Hydroderivate der Pyridinreihe besitzen ein besonderes Interesse, weil viele der natürlich vorkommenden Alkaloïde dieser Körperklasse angehören (vergl. auch Einleitung zu den Pyridinbasen). Zur Nomenklatur sei bemerkt, dass die Bezeichnung der Hexahydroderivate nach Analogie von Pyridin und Piperidin in der Weise geschieht, dass die Silbe »pe« hinter die erste Silbe des Namens der entsprechenden Pyridinbase eingeschoben wird; z. B. Parvolin, Parpevolin (LADENBURG).

Hydrirte Pyridine.

Dihydropyridine, C_5H_7N.

Dihydropyridin, C_5H_7N, scheint neben Pyridin bei der Reduction von Brompyridin (aus Pyrrolkalium und Bromoform) mittelst Zink und Salzsäure zu entstehen. Die Base ist in reinem Zustande nicht bekannt (1).

v-Methyldihydropyridin, $C_5H_6N \cdot CH_3$,



, durch Destillation von Pyridinmethyljodid mit pulverförmigem Kalihydrat (2 Thle.) erhalten, ist ein farbloses (im Wasserstoffstrom und über metallischem Natrium destillirt), stechend riechendes Oel, welches bei 129° siedet und an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch verharzt. Es bildet mit Brom, Jod, Schwefel amorphe unlösliche Substanzen, mit Salzsäure eine braune Gallerte, wahrscheinlich das Chlorhydrat. Das v-Methyldihydropyridin wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in Methylamin und eine ulminartige Substanz übergeführt (2).

Das Platinsalz ist ein schmutzig gelber, amorpher Niederschlag.

v-Aethyldihydropyridin, $C_5H_6N \cdot C_2H_5$, wird wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt, mit der es fast in allen Eigenschaften übereinstimmt. Siedep. 148° (2).

Ber. 1884, pag. 154. 31) LADENBURG, Ber. 1882, pag. 1149. 32) LACHOWICZ, Monatsh. für Chem. 1888, pag. 698. 33) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 1876, 2126, 2406; Ber. 1882, pag. 1143. 34) ROTH, Ber. 1882, pag. 1150; Inaug.-Diss. Kiel 1883. 35) WALLACH u. LEHMANN, Ann. 237, pag. 236; Ber. 1887 Rf., pag. 106. 36) BUSZ u. KEKULÉ, Ber. 1887, pag. 3246. 37) SCHOTTEN, Ber. 1884, pag. 2545; Ber. 1888, pag. 2238 38) HERSTEIN, Ber. 1889, pag. 2261. 39) SCHOTTEN, Ber. 1883, pag. 643. 40) GEBHARDT, Ber. 1884, pag. 3033. 41) SKINNER u. RUHEMANN, Journ. chem. soc. 53, pag. 558. 42) KNORR, Ann. 221, pag. 297. 43) HOFMANN, Ber. 1885, pag. 2779. 44) PIUTTI, Gazz. chim. XIII, pag. 542; Ber. 1884 Rf., pag. 136. 45) SCHIFF, Gazz. chim. IX, pag. 333. 46) HERSTEIN, Ber. 1889, pag. 2261. 47) WALLACH, Ann. 241, pag. 303. 47a) WALLACH, Ann. 235, pag. 233 u. 270. 48) WALLACH, Ann. 245, pag. 253. 49) WALLACH u. OTTO, Ann. 253, pag. 249; Ber. 1889, Rf. pag. 802. 50) LACHOWICZ, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 505; Ber. 1888 Rf., pag. 661. 51) ROSER u. HASELHOFF, Ann. 247, pag. 149. 52) GABRIEL, Ber. 1890, pag. 1767; Ber. 1889, pag. 3335. 53) SCHOTTEN, Ber. 1884, pag. 2544. 54) SCHOTTEN, Ber. 1888, pag. 2235 55) AVENARIUS, Ber. 1891, pag. 260. 56) BAMBERGER, Ber. 1891, pag. 605. 57) BAMBERGER, Ber. 1891, pag. 899. 58) GABRIEL, Ber. 1891, pag. 1120. 59) SCHOTTEN, Ber. 1891, pag. 1336.

v-Amyldihydropyridin, $C_5H_6N \cdot C_5H_{11}$, wie die Methylverbindung erhalten, ist ein stechend riechendes Oel, das bei 201—203° siedet und durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Amylamin und eine humusartige Masse übergeht (2).

Tetrahydropyridine, C_5H_9N (Piperideïne).

Ein Tetrahydropyridin ist in freiem Zustande nicht bekannt. LELLMANN und SCHWADERER (3) haben zwar durch Behandlung von Chlorpiperidin mit alkoholischem Kali eine derartig zusammengesetzte Base erhalten, welche jedoch aus 2 Piperideïnmolekülen besteht und in Folge dessen bei den hydrirten, mehrkernigen Verbindungen beschrieben ist.

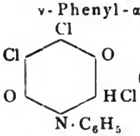
Es sind jedoch einige Verbindungen bekannt, in denen das Piperideïn als solches enthalten ist.

Das Piperideïnchlorhydrat, $C_5H_9N \cdot HCl + H_2O$, bildet farblose, zarte, leidlich luftbeständige Blättchen, welche rasch erhitzt bei 80°, langsam erwärmt bei 150° schmelzen (3).

Acetylpiperideïn, $C_5H_8N \cdot COCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dipiperideïn bei Wasserbadtemperatur. Es ist eine farblose, bei 219·5—220·5° siedende Flüssigkeit, welche von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommeu wird (3).

p-Nitrobenzylpiperideïn, $C_5H_8N \cdot CH_2C_6H_4NO_2$, wird durch Lösen des krystallisirten p-Nitrobenzyldipiperideïns in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak erhalten. Der hellgelbe Niederschlag schmilzt gegen 35—40° und geht bei höherem Erhitzen in das Doppelmolekül über (3).

v-Phenyl-αβ'-diketo-βγα'-trichlorhydropyridin, $C_5H_5NO_2 \cdot C_6H_5$,

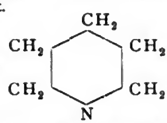


(?), entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Tetrachlordiketo-R-penten, $C_5H_4O_2$ (3a).

Hexahydropyridin, Piperidin, $C_5H_{11}N$.

Piperidin oder Hexahydropyridin ist das Anfangsglied der grossen Basenreihe, welche sich durch einen Mehrgehalt von 6 Wasserstoffatomen von den Basen der Pyridinreihe unterscheidet.

Piperidin, $C_{10}H_{11}N$ =



, vergl. Bd. I, pag. 237.

Nachtrag. Piperidin kann auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Picolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250—270° (4), durch trockne Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin (5) und am vortheilhaftesten durch Reduction von Pyridin in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium (6) erhalten werden.

Darstellung nach der LADENBURG'schen Methode: Man löst in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, 20 Grm. Pyridin in absolutem Alkohol und erhitzt diese Mischung auf dem Wasserbade zum Kochen. Alsdann trägt man nicht zu langsam durch ein ⊢-Rohr 75 Grm. in Stücke zerschnittenes und unter trocknem Aether aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Wasserstoffentwicklung träge wird oder sich Natriumalkoholat ausscheidet, wird Alkohol zugesetzt und die Reaction so rasch als möglich zu Ende ge-

führt. Alsdann wird das Reactionsprodukt durch Wasser zersetzt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben; das Destillat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft und das hinterbleibende, gut krystallisirte, wenig hygroskopische Piperidinchlorhydrat durch Abpressen zwischen Fliespapier von dem noch unveränderten, öligen Chlorhydrat des Ausgangsmaterials getrennt.

Piperidin entsteht auch aus der Hygrinsäure, einer Hexahydropyridinmonocarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure (7).

Durch Kochen mit einer Chlorkalklösung entsteht Chlorpiperidin, durch Erhitzen mit Nitrobenzol Pyridin (8), durch Einwirkung von Brom und Natronlauge die krystallisirte Verbindung $C_5H_7Br_2NO$ (9).

Salze.

Das Zinksalz, $C_5H_{11}N \cdot ZnCl_2 \cdot ZnO$, ist ein amorpher Niederschlag (10).

Das Platinsalz, $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet lange, orangefarbene Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 195—196° (LADENBURG), 198—200° (11) unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 204—206° (5), 220° (7).

Das Jodwismuthsalz, $3(C_5H_{11}N \cdot HJ)2BiJ_3$, krystallisirt aus Alkohol in zinnoberrothen, glänzenden Blättchen (12).

Das Ferrocyanat, $(C_5H_{11}N \cdot HCN)_4Fe(CN)_2 + 3H_2O$, bildet hellgelbe, trikline, leicht lösliche Krystalle (13).

Alloxanpiperidindisulfit, $C_5H_{11}N \cdot H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$, bildet grosse, cholesterinähnliche Tafeln (14).

Chlorpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot Cl$.

Darstellung. Man lässt in eine siedende Chlorkalklösung wässriges Piperidin (1 Thl. Base und 2 Thle. Wasser) eintropfen; das sich bildende Chlorderivat geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich in der Vorlage als farbloses Oel. Dasselbe wird bis zur neutralen Reaction mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum der Destillation unterworfen (3, 15, 16).

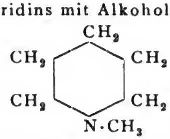
Das Chlorpiperidin ist ein stechend riechendes Oel (15), welches unter 25 Millim. Druck bei 52° unter theilweiser Zersetzung siedet und in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist. Es geht beim Stehen und beim Erhitzen in das Piperidinchlorhydrat (15), beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Dipiperideïn (16) über. Beim Kochen mit Wasser entsteht Piperidin.

Brompiperidin wird in analoger Weise wie das Chlorderivat gewonnen; es ist ein gelbliches Oel, welches dieselben Zersetzungen wie das Chlorpiperidin erleidet (3).

Nitrosopiperidin, vergl. Bd. I, pag. 238.

Verbindungen des Piperidins mit Alkoholradicalen.

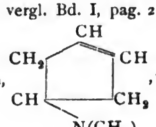
ν-Methylpiperidin, $C_6H_{13}N$,



, vergl. Bd. 1, pag. 238.

Dimethylpiperidin, vergl. Bd. I, pag. 239, und Ann. 247, pag. 56.

Dimethylpiperideïn,



, vgl. Bd. I, pag. 239; Ann. 247, pag. 62.

Bromdimethylpiperidinbromid,

$$C_7H_{15}Br_2N = CH_2\begin{matrix}\diagup CHBr\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup\end{matrix} N \begin{matrix}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown Br\end{matrix},$$

entsteht neben dem Bromhydrat des Dibromdimethylpiperidins (siehe unten) bei der Einwirkung von Brom (2 At.) in Schwefelkohlenstoff auf in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöstes Dimethylpiperidin (1 Mol.) und hinterbleibt, wenn nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol behandelt wird (17, 18).

Das Bromdimethylpiperidinbromid bildet farblose, luftbeständige Krystalle (aus Alkohol), welche in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich sind.

Durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd in wässriger Lösung wird zunächst nur ein Bromatom ausgetauscht. Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung zeigt alkalische Reaction, welche beim Verdunsten im Vacuum allmählich, beim Kochen schnell verschwindet. Der nach dem Verdunsten im Vacuum bleibende Rückstand ist eine weisse, zerfliessliche Krystallmasse, welche nach Behandlung mit Chlorsilber das Platinsalz $(C_7H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet; orangegelbe, derbe Krystalle.

Wird die obenerwähnte, durch Kochen neutral gewordene Lösung nochmals mit Silberoxyd behandelt, so wird auch das zweite Bromatom ausgetauscht. Die so gewonnene Lösung reagirt wiederum stark alkalisch und lässt sich im luftverdünnten Raume concentriren, ohne dass mit den Wasserdämpfen basische Produkte übergehen. Es hinterbleibt ein dicker, bräunlicher Syrup, welcher bei der Destillation in Wasser und Dimethylpiperideïn, $C_7H_{13}N$, zerfällt.

Das Bromdimethylpiperidinammoniumbromid tauscht bei der Behandlung mit Chlorsilber ein Bromatom aus und giebt alsdann mit Platinchlorid das Doppelsalz, $(C_5H_9BrN(CH_3)_2Cl)_2PtCl_4$; orangegelber, feinpulvriger Niederschlag.

Dibromdimethylpiperidin, $C_7H_{15}Br_2N = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2N(CH_3)_2$, (Darstellung vergl. Bromdimethylpiperidinbromid,) wird aus dem Bromhydrat durch Natronlauge als schwere, ölige Base abgeschieden, welche sich in kaltem Alkohol zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst. Wird aber diese Lösung kurze Zeit erwärmt, so verschwindet die alkalische Reaction und es scheidet sich Bromdimethylpiperidinbromid ab (17, 18).

Das Bromhydrat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern.

Trimethylpiperidiniumjodid, Dimethylpiperidinmethylenjodid, vergl. Bd. I, pag. 239.

ν-Aethylpiperidin, Diäthylpiperidin, Methyläthylpiperidinjodid, Aethylpiperidinmethylenjodid, vergl. Bd. I, pag. 239; u. Ber. 1890, pag. 2572.

ν-Amidoäthylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, wird durch 4stündiges Erhitzen von Piperidin (5 Grm.) mit Bromäthylphtalimid (12·5 Grm.) auf 100° erhalten und dem Reactionsprodukte durch Auskochen mit Wasser entzogen (58).

Isolirung. Die eingedampften Filtrate hinterlassen einen krystalldurchsetzten Syrup, welchen man mit etwa 36 Cbcm. Bromwasserstoff vom spec. Gew. 1·49 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft, und die verbliebene krystallinische Masse aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Bromhydrat wird in der üblichen Weise zerlegt.

Das ν-Amidoäthylpiperidin ist eine farblose, bei 183—184° siedende Flüssigkeit, welche aus der Luft Kohlensäure unter Bildung von Krystallkrusten anzieht; sie riecht dem Piperidin ähnlich, aber schwächer, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben alkalische Reaction.

Die salzsaure Lösung der Base giebt ein ziemlich schwer lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, ein ebenfalls schwer lösliches Goldsalz und ein hochrothes Jodwismuthsalz.

Das Bromhydrat, $C_7H_{16}N_2\cdot 2HBr$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in spitzen Nadeln.

v-Aethylpiperidinbetaïn, $C_9H_{17}NO_2 + H_2O$, aus dem Aethylpiperidinbetaïnäthylester durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd erhalten (vergl. Pyridinbetaïn), bildet schmale, zu Gruppen vereinigte Blättchen; es gleicht in seinen Eigenschaften dem Pyridinbetaïn (18a).

Das Chlorhydrat, $C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl$ (aus v-Aethylpiperidin und Chloressigsäure), bildet mikroskopisch kleine, länglich vierseitige Blättchen, welche sehr hygroskopisch sind und bei 186 bis 187° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid des v-Aethylpyridinbetaïnäthylesters, $C_7H_{15}N{<}^{CH_2 \cdot COOC_2H_5}_{Cl}$, krystallisirt in sehr dünnen Blättchen (vergl. Pyridinbetaïn).

Das Platinsalz bildet dünne, orangegelbe, rhombische Blättchen vom Schmp. 150°.

v-Propylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_7$, wie die Methylbase gewonnen, ist eine bei 149—150° siedende Flüssigkeit (19).

Das Zinnsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2SnCl_2$, bildet monokline Krystalle (22).

Brompropylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6Br$. Das Bromhydrat dieser Base entsteht beim Erhitzen von Piperpropylalkin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100—120°, sowie durch Einwirkung von Brom auf Piperpropylalkinbromhydrat bei derselben Temperatur (20); rechtwinklige Tafeln und Prismen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6Br \cdot HCl$, aus dem Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, ist eine krystallinische Masse (21).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_3H_6Br \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ziegelrothe Krystallkrusten (21).

Das Pikrat, $(C_5H_{10}N \cdot C_3H_6Br \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben, stark glänzenden Nadeln (21).

v-Isopropylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_7$, gleicht dem v-Propylpiperidin (19).

Das Zinnsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_3H_7 \cdot HCl)_2SnCl_4$, und das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_3H_7 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bilden monokline Krystalle (22).

v-Isobutylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_4H_9$.

Das Zinnsalz, $(C_9H_{19}N.HCl)_2SnCl_4$, und das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bilden tetragonale Krystalle (22).

Isoamylpiperidin, Methylisoamylpiperidin, vergl. Bd. I, pag. 239.

v-Bromvinylpiperidinbromhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_2Br \cdot HBr$, wird durch Erhitzen von wasserfreiem Piperäthylalkinbromhydrat (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) auf 100° (6 Stunden) und auf 120° (6 Stunden) erhalten (23).

Farblose, glänzende, dünne Prismen (aus absolutem Alkohol), in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

Das Bromvinylpiperidinbromhydrat wird durch Reduction mittelst Natriumamalgam in v-Aethylpiperidin und Aethylendipiperyldiamin übergeführt, welche sich aus der Reactionslösung durch Destillation abscheiden lassen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_2Br \cdot HCl$, aus dem Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, bildet farblose Krystalle.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_2H_2Br \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in orangefarbenen Prismen.

Das Goldsalz, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_4Br \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet hübsche Nadeln.

v-Phenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$, entsteht aus Piperylenchlorstickstoff (Chlorpiperidin) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (24), sowie aus p-Amidophenylpiperidin durch Elimination der Amidogruppe (24).

Darstellung. Man erhitzt Piperidin (1 Mol.) mit Brombenzol (3 Mol.) in Einschmelzröhren 24 Stunden auf 250—260° und unterwirft das Reactionsprodukt nach Abscheidung des gleichzeitig sich bildenden Piperidinbromhydrats der fractionirten Destillation. Der bei 240 bis 267° siedende Antheil wird in Salzsäure aufgenommen und dieser Lösung die nicht basischen Bestandtheile durch Aether entzogen; die Abscheidung der Base geschieht in der üblichen Weise (24).

Das v-Phenylpiperidin ist eine hellgelbe, bei 245—250°, bei 248—250° siedende Flüssigkeit von schwach fäcalem Geruch.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_6H_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine Blättchen oder Nädelchen, welche sich in heissen Lösungen theilweise zersetzen.

o-Nitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2$, entsteht durch 1½ stündiges Erhitzen von Piperidin mit o-Bromnitrobenzol bei Wasserbadtemperatur (25).

Es bildet grosse, rubinrothe Prismen (aus Alkohol), welche bei 81° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2 \cdot HCl$, scheidet sich in grossen, gelben Krystallen ab, wenn eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure über Kalk eingedunstet wird.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

p-Nitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2$, durch 3 stündiges Erhitzen von Piperidin mit p-Chlornitrobenzol auf 106° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Blättern mit schwach blauem Reflex und vom Schmelzpunkt 105·5°; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich (25).

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2 \cdot HCl$, bildet grosse, hellweingelbe Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, gelbe Kryställchen.

p-Amidophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NH_2$, durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure erhalten, ist eine fast farblose, krystallinische Masse vom Schmp. 40°; es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich (25).

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NH_2 \cdot 2HCl + H_2O$, bildet kurze, dicke, fast rechtwinklige Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Wird das Salz in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mit Aethylnitrit behandelt, so entsteht unter Elimination der Amidogruppe ν-Phenylpiperidin. Wird ein Gemenge der neutralen Lösung des p-Amidophenylpiperidinchlorhydrats mit primären, secundären oder tertiären, aromomatischen Aminen der Oxydation unterworfen, so entstehen Indamine von blauem bis grünem Tone (26).

Acetyl-p-amidophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3$, wird aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschieden; farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 151° (25) (aus Alkohol).

Das Chorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot HCl$, wird durch Erhitzen von p-Amidophenylpiperidinchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid erhalten; kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

op-Dinitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4(NO_2)_2$, entsteht beim Zusammenbringen von 17 Grm. Piperidin mit 20 Grm. gepulvertem Dinitrochlorbenzol und nachherigem Erwärmen des Reactionsproduktes auf dem Wasserbade (25).

Es krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, welche bei 92° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht löslich sind.

p-Chlor-o-nitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}\overset{I}{N} \cdot C_6H_3(\overset{II}{N}\overset{}{O_2})\overset{IV}{Cl}$, durch Erwärmen von Piperidin und Nitro-p-dichlorbenzol auf 50° erhalten, bildet rothe, bei 51° schmelzende Kryställchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich sind (25).

Chlornitroamidophenylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_2ClNO_2NH_2$, wie das p-Amidophenylpiperidin gewonnen, ist ein gelbbrauner Körper vom Schmp. 111·5° (25).

Benzylpiperidin, Methylbenzylpiperidinammoniumjodid, Methylbenzylpiperidin etc., vergl. Bd. I, pag. 239.

o-Nitrobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NO_2$, wird durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Piperidin und Nitrobenzylpiperidin erhalten (27).

Es ist ein dickes, gelbes, piperidinähnlich riechendes Oel, welches mit der Zeit Zersetzung erleidet, in Mineralsäuren und den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2\cdot HCl$, bildet weintraubengrüne, wohlausgebildete Krystalle.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein amorpher, gelber Niederschlag.

o-Amidopiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NH_2$, durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in durchsichtigen, fast farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 82·5°, die in Alkohol, heissem Ligroïn, Benzol und in den Mineralsäuren leicht, in Wasser schwerer löslich sind (27).

m-Nitrobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2$, wie die Ortho-Verbindung erhalten, ist ein mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von schwachem Geruch (27).

Das Chlorhydrat bildet gelbe Rhomben (aus Alkohol).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

m-Amidobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NH_2$, wie die Orthoverbindung erhalten, krystallisirt aus Petroleumäther in weissen, feinen Nädelchen vom Schmp. 112° (27).

p-Nitrobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2$, wie die Orthoverbindung gewonnen, krystallisirt aus Petroleumäther in grossen, durchsichtigen, bernsteingelben Tafeln, welche bei 34° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sich leicht lösen (27).

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2\cdot HCl$, bildet hellbraune, kurze, meist gekrümmte Prismen vom Schmp. 236°.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher, in der Wärme nicht beständiger Niederschlag.

p-Amidobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4NH_2$, krystallisirt aus Ligroïn in feinen, asbestartigen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 87°; es wird von Aether, Alkohol, Ligroïn leicht, von Wasser schwer aufgenommen (27).

Das Chlorhydrat bildet glänzende, gelbe, in Wasser leicht lösliche Nädelchen.

Dimethylanilinazobenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4N:NC_6H_4N\cdot(CH_3)_2$, (aus p-Amidobenzylpiperidin, Dimethylanilin und Natriumnitrit), krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nädelchen vom Schmp. 109°, welche von allen üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen werden (27).

Das Clorhydrat bildet kleine, blauschwarze Nädelchen, deren wässrige Lösung Seide und Wolle gelb färbt.

p-Amidochlorbenzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3ClNH_2$, entsteht neben der Amidobase bei der Reduction der Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure oder mittelst Zinnchlorür (27).

Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 76—76·5° (aus Ligroïn).

Das Chlorhydrat, $C_6H_3Cl{<}^{NH_2\cdot HCl}_{CH_2\cdot C_5H_{10}N\cdot HCl}$, bildet gut ausgebildete, durchsichtige, gelbe Krystalle.

α-Napthylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_7$, durch einstündiges Erhitzen von Piperidin (2 Mol.) mit α-Bromnaphtalin (3 Mol.) in Einschmelzröhren auf 250 bis 260° erhalten, ist ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel von schwach fäcalem Geruch; es siedet unter 5—10 Millim. Druck bei 185—190° und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol (28).

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_7\cdot HCl$, bildet derbe, zu Büscheln vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_7\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist in Wasser schwer löslich.

p-Nitro-α-nathylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_6NO_2$ (aus Piperidin und 1-4-Bromnitronaphtalin), krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 77° (28).

β-Naphthylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_7$, wie die α-Verbindung gewonnen, krystallisirt aus Ligroïn in kleinen, warzenförmig vereinigten Prismen vom Schmp. 57—58°; es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich (28).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_7\cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, ist ein hellgelber Niederschlag.

ν-Anthracylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{14}H_9$, durch Erhitzen von Piperidin mit Bromanthracen in Einschmelzröhren auf 250—260° erhalten, bildet gelbe, sich bald zersetzende Nadeln (28).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot C_{14}H_9\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber, sich an der Luft rothfärbender Niederschlag.

ν-Phenanthrylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{14}H_9$, durch 10 stündiges Erhitzen von Piperidin mit Bromphenanthren in Einschmelzröhren auf 250—260° erhalten, scheidet sich aus Aether in zu Warzen vereinigten Krystallen vom Schmp. 113° ab (28).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot C_{14}H_9\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich.

Acetylendipiperidyldiamin, $C_{11}H_{22}N_2 = CH_2\langle{C_5H_{10}N \atop C_5H_{10}N}$, durch Erhitzen von Piperidin (34 Grm.) mit Trioxymethylen (6 Grm.) erhalten, ist ein pfefferartig riechendes, bei 230° siedendes Oel, welches durch Säuren in seine Componenten zerlegt wird (29).

Die Kohlenstoffdisulfidverbindung, $C_{11}H_{22}N_2\cdot CS_2$, ist eine bei 52° schmelzende Masse, welche sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst.

Aethylendipiperidyldiamin (30), $C_{12}H_{24}N_2 = {CH_2\cdot C_5H_{10}N \atop CH_2\cdot C_5H_{10}N}$, vergl. Bd. I, pag. 240.

Propylendipiperidyldiamin, $CH_2\langle{CH_2\cdot C_5H_{10}N \atop CH_2\cdot C_5H_{10}N}$ (?), durch Destillation von Piperpropylalkinjodür, $C_5H_{10}N\cdot C_3H_6J\cdot HJ$, mit concentrirter Kalilauge erhalten, ist eine bei 300—315° siedende Flüssigkeit (31).

Das Platinsalz, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3$, verhält sich wie das Platinsalz.

Benzaldipiperidyldiamin, Benzaldipiperyl, $C_6H_5CH\langle{C_5H_{10}N \atop C_5H_{10}N}$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Piperidin (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in Einschmelzröhren auf 70° (20, 31, 29), sowie durch Erwärmen von Hydrobenzamid mit Piperidin (32).

Das Benzaldipiperidyldiamin krystallisirt aus Aceton in durchsichtigen, stark glänzenden Prismen, welche bei 80—81° schmelzen und nicht unzersetzt destilliren; es ist in Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit verdünnten Säuren zerfällt es in seine Componenten.

Derivate des Piperidins mit sauerstoffhaltigen Alkoholradicalen.

Analog der Bildungsweise der am Stickstoffatom substituirten Homologen des Piperidins werden durch Einwirkung von Alkylenchlorhydrinen auf Piperidin die entsprechenden Oxybasen erhalten. Diese gehören zu der Klasse von Verbindungen, welche gleichzeitig die Eigenschaften eines Amins und diejenigen eines Alkohols besitzen und für welche LADENBURG (33) den Namen Alkine

gewählt hat. Als Oxybasen können sie auch mit Säuren unter Wasseraustritt esterartige Verbindungen (LADENBURG's Alkeïne) eingehen.

Piperäthylalkin, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_4OH$, vergl. Bd. I, pag. 240, vergl. auch Bromvinylpiperidin.

Benzoylpiperäthylalkeïnchlorhydrat, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_4O \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, ist eine krystallinische Masse, welche durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Piperäthylalkin erhalten wird (33).

Das Jodhydrat, $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HJ$, ist ein blättrigkrystallinischer Niederschlag.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet seideglänzende, verfilzte Nadeln.

Phenylacetylpiperäthylalkin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Eindampfen von Piperäthylalkin und α-Toluylsäure mit Salzsäure erhalten, ist ein Oel (33).

Das Chlorhydrat zerfällt rasch beim Erwärmen mit viel Salzsäure und ist sehr giftig.

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HJ$, krystallisirt in kleinen Prismen.

Das Perjodid, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot J_2 \cdot HJ$, bildet braune, grauglänzende Nädelchen.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet feine Nadeln vom Schmp. 100°.

Piperäthylalkinjodid, $C_7H_{15}NJ_2$ oder $C_7H_{17}NJ_2$, durch Erhitzen von Piperäthylalkin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° erhalten, bildet glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind (33).

Das Chorojodür, aus dem Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, bildet ein Platinsalz, $(C_7H_{15}NJCl)_2PtCl_4$; gelbrothe, verfilzte Nadeln.

Piperpropylalkin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6OH$.

Darstellung. Das Chlorhydrat wird aus molekularen Mengen von Piperidin und Propylenglycolchlorhydrin durch 4 stündiges Erhitzen in Einschmelzröhren (33) oder durch 3—4 stündiges gelindes Erwärmen am Rückflusskühler erhalten (20, 21). Die gelbrothe Krystallmasse wird durch Kalihydrat zerlegt und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen durch fractionirte Destillation gereinigt.

Das Alkin siedet bei 194° und ist in Wasser ziemlich leicht löslich; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·9456, bei 10° 0·9363. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° entsteht ν-Propylpiperidin (LADENBURG).

Das Jod- und Bromhydrat, das Sulfat und Tartrat krystallisiren, aber zerfliessen an der Luft (21).

Das Goldsalz, $C_8H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet Krystalle (33).

Das Platinsalz, $(C_8H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in grossen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind (33).

Das Oxalat, $(C_8H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$, ist eine farblose, zerfliessliche Krystallmasse.

Piperpropylalkinmethyljodid, $C_8H_{17}NO \cdot CH_3J$, scheidet sich aus wenig Wasser oder Alkohol in durchsichtigen, tafelartig ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 142° ab (20, 21). Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht das entsprechende Chlorid; Krystalle.

Das Platinsalz, $(C_8H_{17}NO \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Säulen.

Das Goldsalz, $C_8H_{17}NO \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, ist ein citronengelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

Piperpropylalkinmethylhydroxyd, $\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6OH \end{matrix} N \cdot CH_3OH$, aus dem entsprechenden Ammoniumjodid durch 2 tägiges Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten, spaltet sich in Methylpiperpropylalkin und Wasser (20, 21).

Methylpiperpropylalkin reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch und zerfällt durch Kali in ν-Methylpiperidin und Propylenglycol (?).

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe Nadeln.

Das Pikrat, $C_9H_{19}NO \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in langen, strohgelben, seideglänzenden Nadeln.

Piperpropylalkinjodür, $\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6J \end{matrix} N \cdot HJ$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von

Piperpropylalkin (4 Thle.) mit Jodwasserstoffsäure (15 Thle.) und rothem Phosphor (1 Thl.) auf 140—150° (33).

Das Alkinjodür bildet lange, farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, welche bei der Destillation mit Kalilauge wahrscheinlich Propylendipiperidyldiamin (s. d.) liefern.

Das Chlorid, aus dem Alkinjodür durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, bildet ein Goldsalz, $C_8H_{17}NCl_2 \cdot AuCl_3$; langgestreckte Blätter.

Acetylpropylalkin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6O \cdot CO \cdot CH_3$. Das Chlorhydrat wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxypropylpiperidin erhalten (33).

Das Goldsalz, $C_{10}H_{19}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Benzoylpiperpropylalkin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen von Piperpropylalkin und Benzoylchlorid in wasserfreiem Aether als blendend weisser, krystallinischer Niederschlag ab (20, 21); das durch Kaliumcarbonat abgeschiedene Alkeïn ist ein nicht erstarrendes Oel.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein canariengelbes Krystallpulver.

Das Pikrat, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet kleine, glänzende, citronengelbe Kryställchen.

Phenylglycolylpiperpropylalkeïn, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6O \cdot C_8H_7O_2$, entsteht durch wiederholtes Abdampfen von mandelsaurem Piperpropylalkin mit verdünnter Salzsäure (33).

Das Goldsalz, $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein öliger, allmählich krystallinisch erstarrender Niederschlag.

Dipiperallylalkin, vergl. Bd. I, pag. 240.

Piperpropylglycolin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$, wird aus dem Chlorhydrat (s. d.) durch Alkali abgeschieden und der Lösung durch Chloroform entzogen (34).

Das Piperpropylglycolin hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms als brauner Syrup, der mit der Zeit krystallinisch erstarrt; es krystallisirt aus absolutem Aether in seideglänzenden Blättchen, welche in Wasser, Alkohol, Benzol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind; es schmilzt bei 72—73° und siedet unter 195 Millim. Druck bei 226—228°.

Das Chlorhydrat entsteht durch 6—8stündiges Erhitzen molekularer Mengen Monochlorhydrin und Piperidin auf 100°; zähe, halbdurchsichtige Masse.

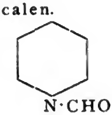
Das Bromhydrat, $C_8H_{17}NO_2 \cdot HBr$, bildet farblose, leicht lösliche, schiefe Tafeln.

Das Goldsalz, $C_8H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet zarte, gelbe, glanzlose Nädelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Piperidinessigsäure, Piperidylglycin, vergl. Essigpiperidiniumhydroxyd, vergl. Bd. I, pag. 238.

Piperidin-α-propionsäureester, Piperidyl-α-alanin, vergl. Piperyl-α-alanin, Bd. I, pag. 238.

Verbindungen des Piperidins mit Säureradicalen.

Formpiperidin, Formylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CHO$,  .

Darstellung. Die Piperidyloxaminsäure geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure in Formpiperidin über.

Das Formylpiperidin ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet und in Wasser löslich ist; es reducirt beim Kochen Silbersalze und Fehling'sche Lösung (35).

Das Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO \cdot HCl$, bildet weisse, zerfliessliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_6H_{11}NO)_4 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet tafelförmige Krystalle vom Schmp. 171 bis 172°.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_{11}NO \cdot HgCl_2$, scheidet sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 148—149° ab.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formpiperidin entsteht eine Verbindung, deren eigelbes Platinsalz die Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ besitzt. Die Base selbst ist nicht zu isoliren.

Orthoameisensäurepiperidin, $CH \cdot (C_5H_{10}N)_3 + H_2O$, durch mehrtägiges Kochen von Piperidin mit Chloroform am Rückflusskühler erhalten, ist eine unter 15 Millim. Druck bei 98° siedende Flüssigkeit (36).

Acetylpiperidin, vergl. Bd. I, pag. 238.

Orthoessigsäurepiperidin, $CH_3C(C_5H_{10}N)_3$, wird durch 4—5 stündiges Erhitzen von Methylchloroform mit überschüssigem Piperidin am Rückflusskühler erhalten und nach Abscheidung des gleichzeitig entstehenden Piperidinchlorhydrats durch Destillation im Vacuum gereinigt (36).

Das Orthoessigsäurepiperidin ist eine unter 15 Millim. Druck bei 133—134°, unter gewöhnlichem Druck bei 261—263° siedende Flüssigkeit, welche weder durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, noch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt wird.

Das Chlorhydrat, $CH_3 \cdot C(C_5H_{10}N)_3 3HCl$, krystallisirt und ist in Aether nicht löslich; das Platinsalz bildet goldgelbe Blättchen.

Benzoylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$, vergl. Bd. I, pag. 238.

Nachtrag. Das Benzoylpiperidin schmilzt bei 48° und siedet fast unzersetzt oberhalb 360°; durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht Benzoyl-δ-amidovaleriansäure.

o-Brombenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, wie die Benzoylverbindung gewonnen, ist ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, welches bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat o-Brombenzoyl-δ-valeriansäure bildet (37).

p-Brombenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, weisslich getrübten, rektangulären Tafeln, welche bei 95° schmelzen und in Alkohol leicht, in absolutem Aether und heissem Wasser schwer löslich sind. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht p-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure (37).

m-Nitrobenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2$, entsteht beim Zusammenbringen molekularer Mengen von Piperidin und m-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von concentrirter Kalilauge. Das m-Nitrobenzoylpiperidin bildet dunkel weingelbe, bei 83—84° schmelzende Krystalle, welche sich in weniger als zwei Theilen heissen Alkohols und in etwa 3 Thln. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur lösen; es wird von alkoholfreiem Aether ziemlich schwer, von Essigester viel leichter aufgenommen. Das m-Nitrobenzoylpiperidin krystallisirt aus Wasser, in dem es selbst in der Wärme nur spärlich löslich ist, in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättchen mit wechselnden Mengen Krystallwasser; es lässt sich im Vacuum langsam verflüchtigen, durch rasches Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. Das m-Nitrobenzoylpiperidin löst sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure und scheidet sich daraus auf Zusatz von Wasser wieder ab. Beim Kochen mit Brom in eisessigsaurer Lösung entsteht etwas Pyridin und Brompyridin, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure bilden sich Spuren von Butter- oder Baldriansäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht

m-Nitrobenzoylamidovaleriansäure, bei der Reduction mit Schwefelammonium bildet sich m Amidobenzoylpiperidin (37).

m-Amidobenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4NH_2$, durch Reduction der m-Nitroverbindung mittelst Schwefelammonium erhalten, bildet lange, farblose, wetzsteinförmige, meist zu Sternen verwachsene Krystalle vom Schmp. 125°(37).

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet starkglänzende, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

o-Oxybenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4OH$, aus Piperidin und Salicylsäureäthylester gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, gelblichen Tafeln vom Schmp. 142°; es ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig, in Natronlauge leicht, in Aether, Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich.

p-Oxybenzoylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4OH$, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf p-oxybenzoësaures Piperidin. Derbe Prismen vom Schmp. 210° (aus Alkohol).

Cinnamylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_8H_7$, aus Piperidin und Zimmtsäureanhydrid, krystallisirt aus Alkohol in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 122° (39).

Das Chlorhydrat bildet wasserhelle Säulchen.

Cuminylpiperidin, vergl. Cumoylpiperidin, Bd. I, pag. 238.

Piperin, vergl. Bd. I, pag. 235.

Oxalylpiperidin, vergl. Oxalpiperidin Bd. I, pag. 238.

Piperidylcarbaminsäurechlorid, $CO<^{C_5H_{10}N}_{Cl}$, vergl. Piperidyloxaminsäurechlorid, ist eine bei 237—238° siedende Flüssigkeit, welche bei längerem Erwärmen mit Wasser in Piperidin, Salzsäure und Kohlensäure zerfällt (36).

Piperidylmethylurethan, Piperidylkohlensäuremethylester, $CO<^{C_5H_{10}N}_{O\cdot CH_3}$, entsteht durch Eintragen von Chlorameisensäuremethylester (12 Grm.) in ein Gemisch von Piperidin (10 Grm.) und Kalilauge (6 Grm. Kalihydrat in wenig Wasser). Das nach kurzem Erwärmen des Reactionsproduktes auf dem Wasserbade sich abscheidende Oel wird abgehoben und nach dem Trocknen über Kalihydrat destillirt.

Das Piperidylmethylurethan ist eine farblose, bei 201° siedende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin nicht löslich; es wird von concentrirter Salzsäure aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden (39).

Nitrodehydropiperidylmethylurethan, $CO<^{C_5H_7(NO_2)N}_{O\cdot CH_3}$, wie die entsprechende Aethylverbindung gewonnen, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in derben, fast farblosen, bei 102—103° schmelzenden Nadeln, welche sich gegen Alkalien, Säuren, Reductionsmittel verhalten wie der analoge Körper aus dem Piperidylurethan. Das in eisessigsaurer Lösung mit Brom behandelte Urethanderivat lässt auf Zusatz von Wasser eine bromhaltige Verbindung fallen, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 130° schmilzt (39).

Piperidylurethan, Piperidylkohlensäureäthylester, $CO<^{C_5H_{10}N}_{O\cdot C_2H_5}$, aus Piperidin und Chlorameisensäureäthylester, vergl. Bd. I, pag. 238.

Bromdehydropiperidylurethan, $C_5H_7BrN(HOBr)CO_2C_2H_5$, entsteht beim Erwärmen von Piperidylurethan in eisessigsaurer Lösung mit Brom (1 Mol.) (39).

Nitrodehydropiperidylurethan, $CO<^{C_5H_7(NO_2)N}_{O\cdot C_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von stickstoffdioxydfreier, Harnstoff (5 Grm.) haltiger, concentrirter Salpetersäure (20 Grm.) auf Piperidylurethan (5 Grm.) und scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus dem Reactionsproducte ab (39).

Das Nitrodehydropiperidylurethan krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in gelblichen, bei 51·5° schmelzenden Nadeln oder Prismen, welche in kaltem Alkohol ziemlich, in kaltem Wasser nicht löslich sind. Es wird beim Erhitzen mit Eisessig oder verdünnter Salzsäure bis 160° nicht verändert; rauchende Chlorwasserstoffsäure bewirkt oberhalb 100° vollkommene Zersetzung unter Abscheidung von Kohlensäure, Aethylchlorid und Ammoniak; durch Alkalien wird es schon in der Kälte zerlegt, durch Einwirkung von Zinn und verdünnter Salzsäure entsteht das Chlorhydrat einer öligen Base.

Nitrodehydropiperidylbromhydroxylurethan, $C_5H_7(NO_2)N(HOBr)CO_2C_2H_5$, bildet sich beim Eintragen von Brom in eine gekühlte, essigsaure Lösung von Nitrodehydropiperidylurethan und scheidet sich aus dem Reactionsprodukte auf Zusatz von Wasser ab.

Die Bromhydroxylverbindnng krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 157°; sie ist in heissem Alkohol leicht löslich und giebt an Alkalien schon in der Kälte fast alles Brom ab.

Piperidinharnstoff etc., vergl. Bd. I, pag. 238.

Piperidylphenylharnstoff, $CO<^{C_5H_{10}N}_{NH\cdot C_6H_5}$, durch Einwirkung von Carbanil auf Piperidin (40), von Anilin auf Piperidylcarbaminsäurechlorid (35) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 168° (Gebhardt), bei 171—172° (Wallach und Lehmann) schmelzen und in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind.

Dipiperidylharnstoff, $CO<^{C_5H_{10}N}_{C_5H_{10}N}$, entsteht durch Eintragen von Piperidylcarbaminsäurechlorid in eine absolut alkoholische Piperidinlösung (35).

Es ist eine bei 42—43° schmelzende und bei 296—298° siedende krystallinische Masse, welche in kaltem Wasser und in Alkalien sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und in Säuren leicht löslich ist.

Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin (6, 29), vergl. Bd. I, pag. 238.

Piperidylthiuramdisulfid, $(CS\cdot C_5H_{10}N)_2S_2$, durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von piperidylthiocarbaminsaurem Piperidin mit einer alkoholischen Jodlösung gewonnen, ist eine bei 130° schmelzende Verbindung, welche sich in Alkohol und Aether aber nicht in Wasser löst (29).

Piperidylthioharnstoff, $CS<^{C_5H_{10}N}_{NH_2}$, beim Verdunsten einer mit Rhodankalium versetzten Piperidinsulfatlösung erhalten, bildet grosse, bei 92° schmelzende Tafeln (aus Alkohol) oder feine Nadeln (aus Benzol), welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Benzol schwer löslich sind (40).

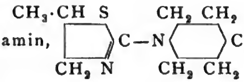
Methylpiperidylthioharnstoff, $CS<^{C_5H_{10}N}_{NH\cdot CH_3}$, aus Piperidin und Methylsenföl, krystallisirt in dicken, in Alkohol sehr leicht löslichen, rhombischen Prismen vom Schmp. 125° (40).

Piperidylphenylthioharnstoff, $CS<^{C_5H_{10}N}_{NH\cdot C_6H_5}$, aus Piperidin und Phenylsenföl, krystallisirt aus Alkohol in langen, dicken, glänzenden Nadeln, welche bei 98° (Gebhardt), schmelzen und in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Kochen mit Anilin entsteht Piperidin und Thiocarbanilid (40).

Piperidyl-o-tolylthioharnstoff, $CS<^{C_5H_{10}N}_{NH\cdot C_7H_7}$, aus Piperidin und o-Tolylsenföl, bildet lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 98° (40).

Piperidyl-p-tolylthioharnstoff, $CS<^{C_5H_{10}N}_{NH\cdot C_7H_7}$, wie die Orthoverbindung erhalten, bildet dicke Prismen oder lange Nadeln, welche bei 132° schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Piperidylallylthioharnstoff, Piperylthiosinamin, $CS\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_3H_5 \\ \diagdown N = C_5H_{10}\end{matrix}$, aus Piperidin und Allylsenföl, ist ein gelbliches Oel, welches von Alkohol, Aether, von kalter, rauchender Salzsäure leicht aufgenommen und durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden wird. Dasselbe verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100° in eine isomere Base, Piperyl-ψ-thiosinamin genannt (55).

Piperidyl-ψ-thiosinamin,  (Darstellung vergl. Piperidylallylthioharnstoff), ist ein gelbes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, welches bei 277° (corr.) siedet und ausserordentlich beständig ist; die Base ist in Wasser schwer löslich und liefert bei der Oxydation mit Chlor β-Methyltaurin.

Das Pikrat, $C_{15}H_{19}N_5SO_7$, schmilzt bei 112° (55).

Piperidyl-ψ-thiosinaminjodmethylat, $C_{10}H_{19}N_2SJ$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Piperidyl-ψ-thiosinamin in der Kälte erhalten, ist ein gut krystallisirter, hygroskopischer bei 67° schmelzender Körper, der von allen Lösungsmitteln, ausser Aether, sehr leicht aufgenommen wird. Durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd entsteht die entsprechende Oxyverbindung, $C_9H_{16}N_2S\cdot CH_3\cdot OH$; schwach gelblich gefärbtes Oel von äusserst starkem, an Hummer erinnernden Geruch.

Piperidylsemicarbazid, $CO\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_5H_{10}N \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, entsteht beim Kochen einer wässrigen, salzsauren Piperidylhydrazinlösung mit überschüssigem Kaliumcyanat (42).

Der Harnstoff bildet lange, bei 135·5—136·5° schmelzende, rhombische Spiesse, welche in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in Aether und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Piperidylsemicarbazid reducirt Quecksilberoxyd und Fehling'sche Lösung nicht.

Piperidylthiosemicarbazid, $CS\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_5H_{10}N \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, bildet sich bei 2 bis 3 stündigem Erhitzen des Piperidylhydrazinrhodanats auf 145—150°. Das Rhodanat entsteht beim Kochen von Piperidylhydrazinchlorhydrat (1 Thl.) mit Rhodanammonium (1 Thl.) in alkoholischer Lösung (2½ Thl.) (42).

Das Piperidylthiosemicarbazid krystallisirt aus Wasser in langen, bei 167° schmelzenden, gestreiften Platten oder aneinander gelagerten Prismen, welche in Alkohol und in viel heissem Wasser löslich sind.

Dipiperidylthiosemicarbazid, $CS\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_5H_{10}N \\ \diagdown C_5H_{10}N\end{matrix}$, wurde erhalten, als ein vor längerer Zeit hergestelltes Piperidylhydrazin in der beim Piperidylthiocarbazid angegebenen Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde (42).

Es bildet trikline, bei 85·5° schmelzende Prismen, welche in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser, Ligroïn und Aether nicht löslich sind.

Piperidylthiocarbazid, $CS\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_5H_{10}N \\ \diagdown NH\cdot C_5H_{10}N\end{matrix}$, durch 2 stündiges Erhitzen von Piperidylhydrazin (2 Thle.) mit Schwefelkohlenstoff (1 Thl.) auf dem Wasserbade erhalten, bildet durchsichtige, rhombische Platten, welche bei 181° schmelzen, in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich sind (42).

Dipiperidylthiocyanursäuremonomethylester, $(C{\equiv}N)_3\begin{matrix}S\cdot CH_3 \\ (C_5H_{10}N)_2\end{matrix}$, entsteht durch 5 stündiges Erhitzen von Piperidin mit Thiocyanursäuremethylester auf 200° (43).

Weisse, farblose Krystalle vom Schmp. 106—107° (aus wenig Alkohol).

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{23}N_5S\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist schwer löslich.

Cyanursäurepiperidylester, Tripiperidylmelamin, $(C{\equiv}N)_3(C_5H_{10}N)_3$, durch 5 stündiges Erhitzen von Piperidin mit Thiocyanursäuremethylester auf 250° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 213°. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° zerfällt es wie auch der vorherbeschriebene Dipiperidylthiocyanursäureester in Piperidin und Cyanursäure (43).

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{30}N_6\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein schwer löslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Piperidylbiguanid, $NH\begin{cases}C(NH)NH_2\\C(NH)N\cdot C_5H_{10}\end{cases}$, wird aus der schwefelsauren, durch Einleiten von Schwefelkohlenstoff entkupferten Lösung von Piperidylbiguanidkupfer (5a) durch concentrirte Natronlauge abgeschieden.

Das Piperidylbiguanid ist eine in prächtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Base, welche stark alkalisch reagirt und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt; sie ist in Wasser und Chloroform leicht, in heissem Alkohol mässig, in Natronlauge, Aether und Benzol schwer löslich (56, 57).

Das saure Chlorhydrat, $C_7H_{15}N_5\cdot 2HCl$, scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in dicken, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und scheiden sich daraus in feinen, weissen Nädelchen ab, welche bei 217° schmelzen und saure Reaction besitzen.

Schwefelsaure Salze.

Das neutrale Salz, $(C_7H_{15}N_5)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, (vacuumtrocken), bildet glasglänzende, wasserhelle, kurze, dicke Prismen (aus Alkohol), welche bei 219° schmelzen und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das saure Salz, $C_7H_{15}N_5\cdot H_2SO_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$, (vacuumtrocken), scheidet sich aus Wasser auf Zusatz von Alkohol in Form eines aus weissen Nädelchen bestehenden Krystallpulvers vom Schmp. 173° ab. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwierig löslich.

Das Platinsalz, $C_7H_{15}N_5\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, krystallisirt in herrlichen, glasglänzenden, rhomboëderähnlichen Prismen, welche bei 252° unter Aufblähen und Gasentwicklung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_7H_{15}N_5\cdot 2HCl\cdot AuCl_3$, (bei 100°), bildet kleine, glänzende, goldgelbe Prismen.

Piperidylbiguanidkupfer, $(C_7H_{14}N_5)_2Cu$, (vacuumtrocken), entsteht durch mehrtägige Einwirkung von Dicyandiamid (1 Grm.) und Kupfervitriol (1·47 Grm.) auf eine Lösung von Piperidin (1·76 Grm.) in Wasser (9 Grm.) Dasselbe scheidet sich je nach der Concentration der Lösung als fein vertheiltes, rosenrothes Krystallpulver oder in wohlausgebildeten, glänzenden Nadeln bezw. Blättchen ab, welche von kochendem Weingeist, Aceton, namentlich Amylalkohol ziemlich leicht, von siedendem Chloroform nur wenig, von Benzol, Ligroïn und Aether gar nicht aufgenommen werden. Die Lösungsfarbe ist weinroth.

Das entsprechende Sulfat, $(C_7H_{14}N_5)Cu\cdot H_2SO_4$, bildet glänzende, hellrothe Nadeln (aus heissem Wasser), welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. Das Salz zersetzt sich mit kochendem Wasser in Kupferoxyd und Piperidylbiguanidsulfat.

Oxalylpiperidin, vergl. Oxalpiperidin, Bd. I, pag. 238.

Piperidyloxamid, Oxalylamidopiperidid, $\begin{matrix}CO\cdot C_5H_{10}N\\ |\\ CO\cdot NH_2\end{matrix}$, entsteht beim Schütteln von Piperidyloxaminsäureester mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit (35).

Es bildet monokline Krystalle (aus Wasser), welche bei 126—127° schmelzen und in heissem Wasser und Alkohol löslich sind.

Piperidyloxaminsäurenitril, $\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ | \\ CN \end{array}$, entsteht beim Erwärmen von Oxalylamidopiperidid mit Phosphorpentachlorid (35).

Schweres, bei 264° siedendes Oel.

Piperidyloxaminsäure, $\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ | \\ COOH \end{array}$.

Darstellung. Trägt man in eine kalte, möglichst concentrirte Natriumalkoholatlösung (1 Mol.) eine Mischung von Piperidyloxaminsäureester mit $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol unter beständigem Umrühren ein, so scheidet sich das Natriumsalz der Piperidyloxaminsäure ab, aus dem die Säure durch concentrirte Salzsäure abgeschieden wird (35).

Die Piperidyloxaminsäure bildet weisse, bei 128—129° schmelzende Nadeln, welche sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform, weniger in Wasser und Aether, gar nicht in Ligroïn lösen; beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Formylpiperidin und Kohlensäure.

Der Aethylester, $\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ COO\cdot C_2H_5 \end{array}$, ist eine in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei 288—290°, unter 12—13 Millim. Druck bei 162—163°, unter 11 Millim. Druck bei 158—159° siedet (35).

Piperidyloxaminsäurechlorid, $\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ | \\ COCl \end{array}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Chloroform gelöste Piperidyloxaminsäure. Es ist eine dickflüssige Masse, welche bei der Destillation in Kohlensäure und Piperidylcarbaminsäurechlorid, $C_5H_{10}N\cdot COCl$, zerfällt (35).

Phtalylpiperidin, Piperylenaminphtaleïn, $C_6H_4(COC_5H_{10}N)_2$, durch Erhitzen von piperidylphtalaminsaurem Piperidin auf 150° oder durch Erhitzen des sauren phtalsauren Piperidins auf 210° gewonnen (44), ist ein farbloses Oel, welches von den üblichen Lösungsmitteln und in geringer Menge auch von verdünnter Kalilauge aufgenommen wird. Mit Brom entsteht ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt, $(C_5H_{10}N)_2C_8H_4O_2Br_2$.

Piperidylphtalaminsäure, Piperylenphtalaminsäure, $C_6H_4<\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ COOH \end{array}$, durch Zusammenbringen gleicher Moleküle von Piperidin und Phtalsäure erhalten, ist ein schweres, farbloses Oel, welches in Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht löslich ist (44, 45).

Das Kupfersalz, $\left(C_6H_4<\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ COO \end{array}\right)_2Cu$, ist ein hellblauer Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_6H_4<\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ COOAg \end{array}$, krystallisirt in weissen Warzen.

Das Piperidinsalz, $C_6H_4<\begin{array}{l} CO\cdot C_5H_{10}N \\ COOH\cdot C_5H_{11}N \end{array}$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlösliche Krystalle.

Piperidylrhodamin, $C_{30}H_{30}N_2O_3 = \begin{array}{l} C_6H_4C<\begin{array}{l} C_6H_3\cdot C_5H_{10}N \\ C_6H_3\cdot C_5H_{10}N \end{array}>O \\ \;|\quad\;\;| \\ CO—O \end{array}$, durch Erhitzen von Piperidin (6 Mol.) mit Fluoresceïnchlorid in Einschmelzröhren auf 220° erhalten, ist ein in Alkohol leicht löslicher, violetter, flockiger Niederschlag, der durch Alkalien nicht verändert wird (28).

Das Chlorhydrat, $C_{30}H_{30}N_2O_3\cdot 2HCl$, ist sehr leicht löslich; die in stark verdünntem Zustande bläulich rothe Lösung wird durch concentrirte Salzsäure gelb gefärbt.

Das Platinsalz, $C_{30}H_{30}N_2O_3(2HCl)PtCl_4$, das Gold- und Zinksalz sind amorphe, violette Niederschläge.

α-Truxillpiperidin, α-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{CO\cdot C_5H_{10}N}$, ist ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 259° (46).

Piperidyl-α-truxillsäure, α-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{COOH}$, ist ein schwer lösliches, bei 250° schmelzendes Krystallpulver (46).

Der Methylester bildet Nadeln vom Schmp. 151°.

β-Truxillpiperidin, β-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{CO\cdot C_5H_{10}N}$, bildet Prismen vom Schmp. 180° (46).

Piperidyl-β-truxillsäure, β-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{COOH}$, Nadeln vom Schmp. 224° (46).

γ-Truxillpiperidin, γ-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{CO\cdot C_5H_{10}N}$, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 248° (46).

Piperidyl-γ-truxillsäure, γ-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{COOH}$, entsteht beim Versetzen von γ-truxillpiperididsaurem Piperidin mit Salzsäure; weisse Krystallblättchen vom Schmp. 261° (46).

Der Methylester, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{CO\cdot CH_3}$, bildet farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 201°.

Piperidyl-γ-truxillsaures Piperidin, γ-Truxillpiperididsaures Piperidin, $C_{16}H_{14}\langle{}^{CO\cdot C_5H_{10}N}_{COOH\cdot C_5H_{11}N} + 3H_2O$, aus γ-Truxillsäureanhydrid und Piperidin, bildet glashelle in Wasser schwer lösliche Tafeln vom Schmp. 218° (46).

Amylennitrolpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot ONC_5H_{10}$, entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen oder wässrigen Lösung von Piperidin (2 Mol.) mit Amylennitrosat, $C_5H_{10}N_2O$ (1 Mol.) und scheidet sich beim Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser ab (47).

Das Amylennitrolpiperidin krystallisirt aus Aether in glasglänzenden, bei 95—96° schmelzenden Prismen, welche in Wasser und Natronlauge nicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin und Piperidylmethylisopropylketon.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{20}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Prismen.

α-Terpennitrolpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_{10}H_{15}NOH$, aus Terpinennitrosit und Piperidin bildet Krystalle vom Schmp. 153—154°, welche in Alkalien nicht löslich sind (47).

Pinennitrolpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot NO\cdot C_{10}H_{16}$, aus Piperidin und Pinennitrosochlorid, ist eine krystallinische, bei 118—119° schmelzende Masse (48).

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{26}N_2O\cdot HCl$, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Pinolnitrolpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot NO\cdot C_{10}H_{16}O$, aus Piperidin und Pinolnitrosochlorid, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 154° (49).

Das Chlorhydrat ist ein farbloses Pulver.

Dipentennitrolpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot NO\cdot C_{10}H_{16}$, aus Dipentennitrosochlorid und Piperidin, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 153—154° (48) (vergl. auch Ann. 252, pag. 106).

Dipiperidylbenzochinon, $C_6H_2O_2(C_5H_{10}N)_2$, entsteht durch einstündiges Erhitzen von Benzochinon und Piperidin in alkoholischer Lösung auf 100° oder einfacher durch 12stündiges Stehenlassen dieses Gemenges bei Luftzutritt (50).

Das Dipiperidylbenzochinon bildet röthlich violette, metallisch blauglänzende Säulen, welche bei 178° schmelzen und in den üblichen, organischen Lösungsmitteln sehr schwer, in Wasser nicht löslich sind. Durch concentrirte Salzsäure, in welcher es leicht löslich ist, wird es allmählich unter Abscheidung von Piperidin zersetzt.

Mit Toluchinon liefert Piperidin braune, bei 105° schmelzende Nadeln, mit Phenanthrenchinon einen dunkelrothen, krystallinischen Farbstoff.

Piperidobromindon, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot CBr\\ \| \\ C-C_5H_{10}N\end{matrix}\rangle$, aus Dibromindon und Piperidin erhalten, bildet hellrothe Tafeln, welche bei 117° schmelzen und in Alkohol, Aether leicht löslich sind (51).

Piperidylhydrazin, Piperylhydrazin, $C_5H_{10}N\cdot NH_2$.

Darstellung. 50 Grm. Nitrosopiperidin werden mit 500 Grm. Wasser und 225 Grm Zinkstaub versetzt und allmählich unter Umschütteln und Abkühlen 235 Grm. Essigsäure (50 %) hinzugefügt. Die Reduction, die zum Schluss durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade befördert wird, ist beendet, wenn der charakteristische Geruch des Nitrosamins verschwunden ist. Die durch basische Zinksalze verdickte Reactionslösung wird mit etwas Salzsäure geklärt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrate wird das Piperidylhydrazin durch concentrirte Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdampf abdestillirt. Nach Entfernung des gleichzeitig entstandenen, aber krystallinisch sich ausscheidenden Tetrazons wird das Piperidylhydrazin in das Chlorhydrat verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch etwas mehr als die berechnete Menge mässig concentrirter Natronlauge zerlegt wird. Das sich als Oel abscheidende Hydrazinderivat wird nach scharfem Trocknen über frisch geglühter Potasche durch längeres Erwärmen über Aetzbaryt vollständig entwässert und alsdann fractionirt (42). Ausbeute 82 %.

Das Piperidylhydrazin ist frisch destillirt ein farbloses, stark lichtbrechendes, unter 728 Millim. Druck bei 146° siedendes Oel von stark ammoniakalischem Geruch; das spec. Gew. beträgt 0·9283 bei 14·6°; es mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Das Piperidylhydrazin ist eine einsäurige Base, welche die Metalloxyde aus ihren Lösungen ausfällt und weil schwerer flüchtig, in der Hitze das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt; es ist äusserst hygroskopisch und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

Das Hydrazinderivat, welches mit Chloroform und Kali die Isonitrilreaction zeigt, reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Durch Oxydation mittelst Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Bromwasser wird es in das entsprechende Tetrazon übergeführt.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{12}N_2\cdot HCl$, bildet glänzende, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 162°; es ist hygroskopisch und in Wasser, heissem Alkohol, Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether, Benzol und Ligroïn nicht löslich.

Das Platinsalz bildet orangefarbene, an der Luft zerfliessliche, sternförmige Krystallflocken.

Das Pikrat krystallisirt in goldgelben Nadeln.

Piperidylhydrazinammoniumjodid, $C_5H_{10}N\cdot NH_2\cdot CH_3J$, durch Mischen molekularer Mengen von Piperidylhydrazin und Jodmethyl in sehr verdünnter ätherischer Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, welche bei 150° unter Jodabscheidung sich zu zersetzen beginnen und unter Gasentwicklung bei 215° schmelzen; es ist in heissem Alkohol, Chloroform, Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether, Ligroïn und Benzol nicht löslich. Beim Schütteln mit Silberoxyd entsteht eine Hydroxammoniumbase, welche bei der Destillation in Wasser, Ammoniak, Piperidin und eine neue Hydrazinbase (?) zerfällt (42).

Benzoylpiperidylhydrazin, $C_5H_{10}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus Piperidylhydrazin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterähnlich glänzenden Schuppen, welche bei 195—195·5° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt destilliren; es ist in Aether, Benzol, heissem Ligroïn und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Alkohol fast nicht löslich (42).

Benzylidenpiperidylhydrazin, $C_5H_{10}N\cdot NH:CHC_6H_5$, durch Mischen molekularer Mengen von Piperidylhydrazin und Benzaldehyd erhalten, krystallisirt

aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen, welche bei 62—63° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren; es ist in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Das Benzylidenpiperidylhydrazin wird durch Kochen mit Säuren in seine Componenten zerlegt (42).

Dipiperidyltetrazon, $C_5H_{10}N\cdot N{=}N\cdot C_5H_{10}N$, (vergl. Piperidylhydrazin) entsteht durch Behandlung der ätherischen Lösung des Piperidylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd (42).

Es scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser als weisse, krystallinische Masse ab, welche bei 45° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt destillirt; es wird von heissem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht, von Wasser nicht aufgenommen; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Das Tetrazon ist eine starke Base, welche sich in kalten Säuren löst und durch Alkali unverändert wieder abgeschieden wird; beim Erhitzen mit Säuren zerfällt es in Piperidin und Ammoniak.

Das Chlorhydrat ist ein schweres Oel; das Platinsalz, $(C_{10}H_{20}N_4\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, amorpher, leicht zersetzlicher Niederschlag, der beim Erhitzen über 70° verpufft.

Diazobenzolpiperidin, vergl. Bd. I, pag. 238.

Nitrobenzol-m-diazopiperidin, $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}NO_2(1)\\ N{=}N\cdot C_5H_{10}N\end{matrix}$, aus m-Nitroanilin und Piperidin, ist eine ölförmige Masse, welche durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in m-Jodnitrobenzol übergeführt wird (47).

Toluoi-o-diazopiperidin, aus diazotirtem o-Toluidin und Piperidin, ist ein in Wasser unlösliches Oel; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entweicht o-Chlortoluol (47).

Toluol-p-diazopiperidin, $C_5H_{10}N\cdot N{=}N\cdot C_6H_4CH_3$, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen, derben, bei 41° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol, Aether, Petroleumäther sehr leicht, in Wasser nicht löslich sind (47a).

o-Nitrotoluol-p-diazopiperidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)\Big\langle\begin{matrix}N{=}N\cdot C_5H_{10}N\ (4)\\ NO_2\cdot\ (2)\end{matrix}$, aus Piperidin und Orthonitroparatoluidin (1:4:2) ist ein Oel (47a).

p-Nitrotoluol-o-diazopiperidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)\Big\langle\begin{matrix}N{=}N\cdot C_5H_{10}N\ (2)\\ CO_2\ (4)\end{matrix}$, aus Piperidin und Paranitroorthotoluidin (1:2:4), krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, bei 50—51° schmelzenden Krystallen, welche durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Bromnitrotoluol übergeführt werden (47a).

Acet-p-toluidin-o-diazopiperidin, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)\Big\langle\begin{matrix}N{=}N\cdot C_5H_{10}N(2)\\ NH\cdot COCH_3\ (4)\end{matrix}$, ist eine in warmem Alkohol und Aether leicht lösliche, gut krystallisirte Verbindung vom Schmp. 154° (47a)

Benzoldiazopiperidinsulfosäure, $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}N{=}N\cdot C_5H_{10}N\\ SO_3H\end{matrix}$ (47a).

Das Natronsalz entsteht beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von Piperidin (1 Mol.) Natronhydrat (1 Mol.) mit diazotirter Sulfanilsäure; atlasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Das Silbersalz, $C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}N{=}N\cdot C_5H_{10}N\\ SO_3Ag\end{matrix}$, aus dem Natriumsalz durch Zusatz von Silbernitrat erhalten, bildet weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallnädelchen.

Diazobenzidinpiperidin, $(C_6H_4N{=}N\cdot C_5H_{10}N)_2$, aus diazotirtem Benzidin und Piperidin, scheidet sich aus Aether und Chloroform, in denen es leicht löslich ist, in gelblich gefärbten Krystallen ab; es ist in heissem Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht löslich (47a).

Dimethylanilinazobenzylpiperidin (vergl. pag. 544).

Dipiperidylisatin, $\begin{array}{l} C_6H_4 - C\cdot(NC_5H_{10})_2 \\ | \qquad\quad | \\ NH - CO \end{array}$, entsteht durch einstündiges Erwärmen einer alkoholischen Isatinlösung mit der bimolekularen Menge Piperidin auf dem Wasserbade. Ein Theil des Condensationsprodukts scheidet sich beim Erkalten aus, während eine weitere Menge aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden werden kann (59).

Das Dipiperidylisatin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich, zumal in der Kälte, recht leicht löst, in farblosen, flachen Prismen, welche von Aether schwer, von Benzol und Chloroform fast gar nicht aufgenommen werden. Durch Einwirkung von Mineralsäuren und Alkalien tritt Spaltung in Isatin und Piperidin ein; durch rasches Erhitzen auf 125—160° oder besser durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein blauer Farbstoff, $C_{21}H_{17}N_3O_2$ oder $C_{36}H_{30}N_5O_4$. Das Isatinblau ist ein tiefblaues, bisweilen fast schwarzes, schwach glänzendes Pulver, welches sich, zumal nach nochmaligem Eindampfen mit wenig Eisessig, unter dem Mikroskop als aus flachen, prismatischen Krystallen bestehend ausweist; es wird von Eisessig mässig leicht, von Alkohol und Aether schwerer, von Benzol und Chloroform nicht aufgenommen. Die Lösungen sind tief blau gefärbt.

Das Isatinblau verwandelt sich durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure bezw. Säurechloriden oder bei längerem Stehen, schneller beim Kochen der eisessigsauren Lösung in einen in Aether, mit prachtvoll purpurrother, beständiger Farbe löslichen Körper. Durch Mineralsäuren, weniger leicht durch Alkalien wird es zersetzt.

Oxypiperidine und Piperidinsäuren.

Piperidinsäure, γ-Amidobuttersäure, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$.

Darstellung. Man lässt 10 Thle. Piperidylurethan in 20 Cbcm. rauchender Salpetersäure eintröpfeln, giesst die Reactionslösung in Wasser, schüttelt die entstehende Emulsion mit Benzol aus, erhitzt den öligen Extrakt mit 15 Cbcm. Salzsäure 2 Stunden auf 140° und dampft das Reactionsprodukt auf dem Wasserbade ein. Den erstarrten Syrup löst man in Wasser, kocht ihn mit Silbercarbonat, filtrirt, entsilbert das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat auf ein geringes Volumen ein, setzt das mehrfache Volumen Methylalkohol zu, filtrirt von neuem, mischt mit Aether bis zur beginnenden Trübung und klärt wieder durch einige Tropfen Holzgeist. Auf Zusatz einiger Kryställchen γ-Amidobuttersäure scheidet sich die Piperidinsäure als farbloses Krystallpulver ab (39, 52).

Synthese. 100 Grm. Cyanpropylphtalimid werden mit 100 Cbcm. Vitriolöl 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; die entstandene Lösung wird mit 200 Cbcm. Wasser vermischt und in einem Paraffinbade am Rückflusskühler 3 Stunden zum lebhaften Kochen erhitzt. Die von der ausgeschiedenen Phtalsäure durch Filtration befreite Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Baryumcarbonat gekocht, filtrirt und eingedampft; der bräunliche, krystallinische, halbflüssige Rückstand von γ-Amidobuttersäure wird in der oben angegebenen Weise gereinigt. Ausbeute über 50 § (52).

Die Piperidinsäure schmilzt unter Schäumen bei 184° und geht bei der Destillation in das Anhydrid, das Pyrrolidon, $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>N$, über.

Das Chlorhydrat, $C_4H_9NO_2\cdot HCl$, bildet derbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen.

Das Platinsalz, $(C_4H_9NO_2\cdot HCl)PtCl_4$, krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Homopiperidinsäure, normale δ-Amidovaleriansäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH$.

Darstellung. Man erhitzt Benzoylamidovaleriansäure mit concentrirter Salzsäure, zerlegt das entstandene Chlorhydrat durch frisch gefälltes Silberoxyd und befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber; beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich die Homopiperidinsäure auf Zusatz von Aether oder Alkohol ab (53, 54).

Synthese. Man erhitzt 5 Grm. γ-Phtalimidopropylmalonsäureäthylester,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\left<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.,$$

(aus γ-Brompropylphtalimid und Natriummalonsäureester) mit 25 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·13 3 Stunden auf 180—190°. Die ausgeschiedene Phtalsäure wird abfiltrirt und die ablaufende Lösung durch Eindampfen concentrirt; das als faserige, etwas hygroskopische Krystallmasse zurückbleibende Chlorhydrat wird in der oben angegebenen Weise in die freie Säure übergeführt (52).

Die γ-Amidovaleriansäure bildet farblose, perlmutterglänzende, in nicht gar zu feuchter Luft beständige Krystallblättchen, welche sich in Wasser in jedem Verhältniss, weniger in verdünntem Alkohol, fast gar nicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether lösen. Die Homopiperidinsäure, welche in ihren Lösungen saure Reaction zeigt und adstringirend schmeckt, schmilzt bei 157—158° und verwandelt sich dabei in ihr inneres Anhydrid, das Oxypiperidin (52, 53, 54).

Die γ-Amidovaleriansäure bildet mit Mineralsäuren und mit Basen krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Salze.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$, bildet derbe, rhombische Tafeln oder Prismen, welche hygroskopisch sind und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Das Platinsalz, $(C_5H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in langen, rhombischen Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich sind.

Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, Benzoylhomopiperidinsäure, $C_5H_9O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit dem gleichen Gewicht Kaliumpermanganat erhalten und aus der von Braunstein ablaufenden Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden; der in Lösung bleibende Rest wird mit Essigester extrahirt (53). Benzoylhomopiperidinsäure entsteht noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf δ-Amidovaleriansäure bezw. dessen Chlorhydrat in Gegenwart von Natronlauge (52, 54).

Die Benzoyl-δ-amidovaleriansäure bildet lange, glänzende, bei 94° schmelzende Nadeln oder Prismen (aus Essigester oder aus einem Gemisch von Aether und Essigester), welche in Aether schwer löslich sind. Beim Erhitzen für sich entsteht Oxypiperidin, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Lactam, das Benzoyloxypiperidin (52, 53, 54).

Das Baryumsalz, $(C_5H_8O_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5)_2Ba$, ist in Wasser leicht löslich (54).

o-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure, $C_5H_9O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, durch Oxydation von o-Brombenzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat erhalten, krystallisirt nach dem Ansäuern einer heissen, ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure in rosettenförmig gruppirten spiessigen Krystallen, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind; sie schmilzt bei 110 bis 111° und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Lactam, o-Brombenzoyl-α-oxypiperidin, über.

Die o-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser schwer löslich (54).

Das Silbersalz, $C_{12}H_{13}BrNO_3Ag$, krystallisirt.

p-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure, $C_5H_9O_2 \cdot NH \cdot COC_6H_4Br$, wie die Orthoverbindung gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in starken Nadeln, (unter

dem Mikroskop Prismen) welche in absolutem Aether schwer, in heissem Wasser kaum löslich sind; sie schmilzt bei 180—181° und destillirt bei weiterem Erhitzen ohne Verkohlung. Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Lactam, p-Brombenzoyl-α-oxypiperidin (54).

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{13}BrNO_3)_2Ba$, bildet perlmutterglänzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen.

m-Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäure, $C_5H_9O_2 \cdot NH \cdot COC_6H_4NO_2$, durch Oxydation von m-Nitrobenzoylpiperidin mittelst Kaliumpermanganat erhalten, krystallisirt aus Wasser in farblosen, rhombischen, dem Rechteck sehr nahe kommenden Täfelchen, aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen, aus Essigester in farblosen Prismen; sie ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Essigester mässig, in absolutem Aether sehr schwer, in salzsäurehaltigem Wasser (1 Thl. löst sich in 8150 Thln. bei 15°) fast gar nicht löslich. Die m-Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäure schmilzt bei 134—135° und verwandelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Lactam (m-Nitrobenzoyl-α-oxypiperidin); beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° entsteht δ-Amidovaleriansäure und m-Nitrobenzoësäure (54).

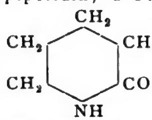
Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{13}N_2O_5)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet rhombische und sechsseitige Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das Cadmiumsalz, $(C_{12}H_{13}N_2O_5)_2Cd + 7H_2O$, krystallisirt in rhomboëdrischen und unregelmässig sechsseitigen Tafeln, welche in Wasser mässig schwer löslich sind.

Das Zinksalz, $(C_{12}H_{13}N_2O_5)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Nadeln.

Das Silbersalz ist ein weisser, gelatinöser Niederschlag.

α-Oxypiperidin, α-Piperidon, δ-Amidovaleriansäureanhydrid,

C_5H_9ON, 

, entsteht beim Erhitzen der δ-Amidovaleriansäure über ihren Schmelzpunkt oder bei der Destillation von Benzoyl-δ-amidovaleriansäure (52, 54).

Das α-Oxypiperidin bildet eine farblose, faserige, nahezu geruchlose, bei 39—40° schmelzende und bei 253—255° (Gabriel), bei 256° (Schotten) siedende Krystallmasse von schwachem, etwas brennendem Geschmack; es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren in jedem Verhältniss; in concentrirter Natron- oder Kalilauge ist es unlöslich. Beim Kochen mit starken Säuren und Laugen geht es unter Wasseraufnahme wieder in δ-Amidovaleriansäure über. Das α-Piperidon ist giftig und wirkt, wenn auch schwächer, wie Strychnin und Brucin; es wird in wässriger, neutraler und saurer Lösung selbst in starker Verdünnung durch Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt.

ν-Acetyloxypiperidin, $C_5H_8ON \cdot COCH_3$, durch Kochen von Oxypiperidin mit Essigsäureanhydrid erhalten, ist eine farblose, bei 238° siedende Flüssigkeit, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst (54).

ν-Acetyl-ββ'-dichlor-α-oxypiperidin, $C_5H_7(OH)Cl_2N \cdot COCH_3$, wird durch Einleiten von Chlor in Acetylpiperidin gewonnen und durch Eintragen des Reactionsprodukts in Wasser als weisses Krystallpulver abgeschieden (15).

Das Dichloracetyloxypiperidin krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen, bei 122° schmelzenden Rhomboëdern, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol

und warmem Wasser leicht löslich sind. Es wird von Alkalien leicht aufgenommen und durch Säuren wieder abgeschieden.

ν-Benzoyl-α-oxypiperidin, Benzoyl-δ-amidovaleriansäureanhydrid $C_5H_8ON \cdot COC_6H_5$, aus der Benzoyl-δ-amidovaleriansäure wie das Oxypiperidin gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen, welche in Alkohol nicht ganz leicht, in absolutem Aether schwer löslich sind. Durch Einwirkung von Natronlauge in der Wärme wird es in Benzoyl-δ-amidovaleriansäure zurückverwandelt (54).

o-Brombenzoyl-α-oxypiperidin durch Kochen von o-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid erhalten, ist eine krystallinische Verbindung, welche in der Wärme durch Alkalien in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird (54).

p-Brombenzoyl-α-oxypiperidin verhält sich wie die Orthoverbindung (54).

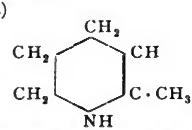
m-Nitrobenzoyl-α-piperidin, m-Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäureanhydrid, $C_5H_8ON \cdot COC_6H_4NO_2$, aus der m-Nitro-δ-amidovaleriansäure wie das Oxypiperidin gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelblichen, glänzenden Blättchen, welche bei 114° schmelzen und durch heisse, verdünnte Natronlauge allmählich in die Säure zurückverwandelt werden (54).

Hydrirte Picoline.*)

Tetrahydropicoline, $C_6H_{11}N$.

(Pipecoleïne.)

α-Methylpiperidëin, α-Pipecoleïn,



(1), entsteht beim Digeriren von α-Pipecolin mit Brom und Kalilauge; aus der mit Salzsäure versetzten, stark eingedampften Lösung wird durch Ferrocyankalium unter Vermeidung eines Ueberschusses nur das α-Pipecoleïn gefällt; das entstandene Ferrocyanat wird durch Kalilauge zerlegt und die freie Base durch Destillation abgeschieden (2).

Das α-Methylpiperidëin ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 125—127° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8801 besitzt. Die secundäre Natur der Base ergiebt sich aus der Bildung einer Acetylverbindung, welche jedoch nicht rein erhalten wurde.

Das Ferrocyanat, das Quecksilber- und Goldsalz, das Pikrat sind in Wasser schwer löslich; Zinnchlorid erzeugt in der sehr concentrirten Lösung des Chlorhydrats einen krystallinischen Niederschlag.

Mit dieser Base muss auch das Tetrahydropicolin indentisch sein, welches LIPP (3) durch Einwirkung von Ammoniak auf ω-Brombutylmethylketon erhalten, aber nicht näher untersucht hat.

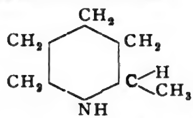
*) LELLMANN u. MÜLLER, Ber. 1890, pag. 684. 2) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1645. 3) LIPP, Ber. 1886, pag. 2843. 4) LADENBURG, Ber. 1884, pag. 388; Ber. 1885, pag. 47; Ann. chem. pharm. 247, pag. 62. 5) BACHÉR, Inaug.-Dissert. Kiel 1889. 6) BUNZEL, Ber. 1889, pag. 1053. 7) BUNZEL, Inaug.-Dissert. Breslau 1891. 8) MERCK, Ber. 1888, pag. 2711. 9) KLEIN, Ber. 1890, pag. 2696. 10) BAURATH, Ber. 1888, pag. 822. 11) BUTTER, Ber. 1890, pag. 2699. 12) SCHUFTAN, Ber. 1890, pag. 2718. 13) HESEKIEL, Ber. 1885, pag. 910. 14) STÖHR, Ber. 1887, pag. 2732. 15) LELLMANN u. BÜTTNER, Ber. 1890, pag. 1388. 16) LADENBURG, Ber. 1888, pag. 288; Ann. chem. pharm. 247, pag. 69.

Hexahydropicoline, $C_6H_{13}N$.
(Pipecoline).

α-Methylpiperidin, α-Pipecolin, $C_5H_9(CH_3)NH$, wurde von Ladenburg, (4) durch Reduction des α-Picolins mittelst Natrium und Alkohol erhalten. Die so gewonnene Hydrobase war aber, da das als Ausgangsmaterial benutzte α-Picolin nur durch Fractioniren gereinigt war, keine einheitliche Verbindung und wurde deshalb durch Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff in das Thiocarbamat übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde; aus der sauren Lösung wurde die Base nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs in der gewöhnlichen Weise durch Destillation mit Kalihydrat abgeschieden.

Bachér (5) sowie Bunzel (6), welche diesen Versuch wiederholten, verwendeten durch das Quecksilbersalz, bezw. durch vielfache und besonders sorgfältig ausgeführte Fractionirung gereinigtes α-Picolin; zur Trennung der tertiären und secundären Base benützte Bachér die Eigenschaft der secundären Basen Nitrosoverbindungen zu bilden, Bunzel die Beobachtung, dass α-Pipecolin beim Verarbeiten des Reactionsprodukts bereits mit den Alkoholdämpfen übergeht.

Das α-Pipecolin ist eine in Wasser leicht lösliche, farblose Flüssigkeit, welche bei 118—119° (Ladenburg, Bachér), 118—120° (Bunzel) siedet und einen durchdringenden Piperidingeruch besitzt; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·8600. Das α-Pipecolin, dessen Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird, besitzt trotz seiner optischen Inactivität ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; eine Spaltung in die beiden optisch-aktiven Isomeren geling mit Hülfe des rechtsweinsauren Salzes, welches aus der zur Syrupsdicke eingeengten Lösung des Bitartrats beim Hineinwerfen eines Splitters des entsprechenden Coniinsalzes auskrystallisirt und sich von dem öligen α-Linkssalze durch Abpressen trennen lässt. Die aus den weinsauren Salzen durch Kalihydrat abgeschiedenen Basen zeigten eine starke Drehung der Polarisationsebene des Lichts; für α-Rechts-Methylpiperidin wurde $(\alpha)_D = 21° 44'$ gefunden; die α-Linksbase zeigte keinen so grossen Drehungswinkel, weil sie noch durch inaktives oder rechtsdrehendes Pipecolin verunreinigt war (Ladenburg).

Das Chlorhydrat, $C_6H_{13}N \cdot HCl$, bildet farblose, leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, welche bei 189° schmelzen; es wird bei der Destillation mit Zinkstaub in α-Picolin zurückverwandelt, welches sich aus dem Destillate nach vorhergegangener Reinigung durch das charakteristische Quecksilbersalz abscheiden lässt (5).

Das Bromhydrat, $C_6H_{13}N \cdot HBr$, bildet seideglänzende, verfilzte Nadeln, welche in Wasser weniger löslich sind als das Chlorhydrat und bei 182° schmelzen (Ladenburg).

Das Platinsalz ist sehr leicht löslich; das schwer lösliche Quecksilbersalz krystallisirt in glänzenden, zarten Blättchen; das Perjodid fällt ölig (Ladenburg).

Das Bitartrat ist eine weisse, talgartige Masse (Ladenburg).

Das Thiocarbamat, $CS \begin{matrix} \diagup C_6H_{12}N \\ \diagdown SH \cdot C_6H_{12}NH \end{matrix}$ (s. o), krystallisirt aus Aether in Nadeln, welche in den meisten Lösungsmitteln ungemein löslich sind, bei 100° sich zu verflüchtigen beginnen und bei 118—119° schmelzen (Ladenburg).

α-Pipecolinnitrosamin, $C_6H_{12}N \cdot NO$, scheidet sich beim Erwärmen einer

Pipecolinchlorhydratlösung mit Natriumnitrit als gelbes, gewürzig riechendes Oel ab, welches im Vacuum bei 144—148° siedet (5).

α-Pipecolinhydrazin, $C_6H_{12}N \cdot NH_2$. (Darstellung vergl. Piperidinhydrazin) ist eine farblose, bei etwa 153—160° siedende Flüssigkeit von intensiv ammoniakalischem, piperidinartigem Geruch; es ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und mit Wasser und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Das α-Pipecolinhydrazin ist eine starke Base, welche Metalloxyde aus ihren Salzen fällt und FEHLING'sche Lösung noch in grosser Verdünnung beim Erwärmen reducirt (7).

ν-Benzoyl-α-pipecolin, $C_6H_{12}N \cdot COC_6H_5$, wird nach dem Verfahren von SCHOTTEN und BAUM durch Einwirkung von Benzoylchlorid (30—35 Grm.) auf ein Gemisch von α-Pipecolin (20 Grm.) und Natronhydrat (16 Grm. Na(OH) in 16 Grm. Wasser) erhalten. Das nach dem Zersetzen des Reactionsprodukts mit Wasser hinterbleibende Oel wird in ätherischer Lösung abwechselnd mit verdünnter Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser gewaschen; nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt das Benzoyl-α-pipecolin als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich ist; weisse fest zusammenhaftende Krystallmassen vom Schmp. 44—45° (vergl. Benzoyl-δ-amidocapronsäure).

Benzoyl-δ-amidocapronsäure, $CH(CH_3NHC_6H_5CO)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = C_{13}H_{17}NO_3$, durch Oxydation des Benzoyl-α-pipecolins mittelst Kaliumpermanganat erhalten, bildet lange Nadeln (aus Wasser) oder kurze, gedrungene, weisse Krystallbüschel (aus Essigester) vom Schmp. 148°. Dieselbe verwandelt sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bezw. bei der Destillation in Benzoyl-α'-oxy-α-pipecolin bezw. α'-Oxy-α-pipecolin (6, 7), (vergl. Piperidinsäuren und Oxypiperidine).

Das Baryumsalz, $(C_{13}H_{16}NO_3)_2Ba$, ist eine feste Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Das Zinksalz, $(C_{13}H_{16}NO_3)_2Zn + H_2O$, bildet weisse, flache, sichelförmig gebogene Nadeln vom Schmp. 212—213°.

Das Silbersalz, $C_{13}H_{16}NO_3Ag$, scheidet sich aus der Lösung der heiss zusammengebrachten Componenten in kleinen, lichtbeständigen Warzen ab.

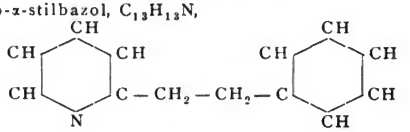
Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, voluminöser Niederschlag.

α'-Oxy-α-pipecolin, $C_6H_{10}ONH$, wird durch Erhitzen von Benzoyl-δ-amidocapronsäure erhalten und aus dem Destillate nach dem Kochen mit verdünnter Sodalösung durch Chloroform ausgezogen. Es bildet bei 84° schmelzende Blättchen oder Tafeln, welche von allen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden; die Lösungen reagiren neutral (6).

Benzoyl-α'-oxy-α-pipecolin, $C_6H_{10}ON \cdot COC_6H_5$, durch Kochen von Benzoyl-δ-amidocapronsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten, ist als das Lactam der genannten Säure aufzufassen; es krystallisirt in kleinen, schiefwinkligen Tafeln, welche bei 78—79° schmelzen und unzersetzt destilliren; es ist in Alkohol, Aether, Essigester, Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Hydrirte Derivate des α-Picolins.

Dihydro-α-stilbazol, $C_{13}H_{13}N$,



durch Erhitzen von α-Stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° erhalten, ist eine neutral reagirende Flüssigkeit, welche einen süssen, an Blumen erinnernden Geruch besitzt; es erstarrt bei —40°, schmilzt bei —3° und siedet bei 289·5 (corr.) unter 766 Millim. Druck; das specifische Gewicht beträgt bei 0° 1·0465 (10).

Das Chlorhydrat bildet in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether leicht lösliche Nadeln; das Jodhydrat fällt als Oel, welches sich nach einiger Zeit in kleine, gut ausgebildete Krystalle verwandelt.

Das Sulfat bildet leicht lösliche, feine Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind und bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet lange, eigelbe Nadeln vom Schmp. 149—150°.

Das Quecksilbersalz, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, scheidet sich in Nadeln vom Schmelzpunkt 149° ab.

α-Stilbazolin, $C_{13}H_{19}N$, entsteht durch Reduction von α-Stilbazol nach der LADENBURG'schen Methode (10).

Die Hydrobase siedet bei 288° (corr.) unter 760 Millim. Druck und hat bei 0° das spec. Gew. 0·9874.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$, krystallisirt aus Benzol nach Zusatz von Ligroïn in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 155°.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein krystallinisches Pulver, welches bei 187 bis 189° unter Gasentwicklung schmilzt.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag und schmilzt bei 133—134°.

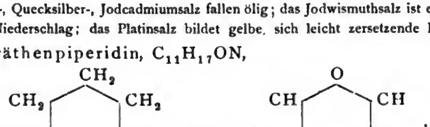
Oxy-α-stilbazolin, $C_{13}H_{19}NO$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium (11).

Weisse, baumartig verzweigte Krystallgruppirungen vom Schmp. 93—94° (aus Ligroïn).

m-Amido-α-stilbazolin, $C_{13}H_{18}(NH_2)N$, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach dem LADENBURG'schen Verfahren gewonnen, ist ein dickflüssiges, stark alkalisch reagirendes Oel, welches bei gewöhnlichem Druck unzersetzt über 360°, unter 25 Millim. Druck bei 200—205° siedet (12).

Das Gold-, Quecksilber-, Jodcadmiumsalz fallen ölig; das Jodwismuthsalz ist ein körniger, sehr zerfliesslicher Niederschlag; das Platinsalz bildet gelbe, sich leicht zersetzende Blättchen.

α-Fufuräthenpiperidin, $C_{11}H_{17}ON$,



durch Reduction von α-Furfuräthenpyridin nach der LADENBURG'schen Methode erhalten, ist eine stark basische, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche bei 245—247° siedet und das spec. Gew. 1·026 besitzt; die physiologischen Wirkungen gleichen denen der Piperidinbasen (8).

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$, scheidet sich in farblosen, derben Krystallen ab, deren Schmelzpunkt bei 145—148° liegt. Das Bromhydrat schmilzt bei 133—135°, das Jodhydrat bei 119—121°.

α-Pipecolylfurylalkin, $C_{11}H_{17}NO_2$, durch Reduction des α-Picolylfurylalkins in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium erhalten, ist ein gelbes, piperidinähnlich riechendes Oel, welches unter 15 Millim. Druck bei 118—123° siedet (9).

Die Salze krystallisiren nicht.

ν-Methyl-α-pipecolin, $C_6H_{12}N \cdot CH_3$, durch 10stündiges Erhitzen von α-Pipecolinchlorhydrat mit trocknem Methylalkohol in Einschmelzröhren auf 170° erhalten, ist ein bei 124—125° siedendes Oel (7).

2. β-Methylpiperidin, β Pipecolin, $C_5H_9(\overset{\beta}{CH_3})NH$, wird durch Reduction von β-Picolin nach der LADENBURG'schen Methode erhalten (5, 13, 14). Es its eine farblose, piperidinähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 123—124° (BACHÉR), 124—126° (HESEKIEL) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8684 besitzt; es ist in Wasser sehr leicht löslich und anscheinend in jedem Verhältnisse damit mischbar.

Das Chorhydrat scheidet sich aus absolutem Alkohol auf Zusatz von trocknem Aether in blendend weissen Nadeln ab, welche hygroskopisch sind (HESEKIEL); es wird durch Destillation mit Zinkstaub in β-Picolin zurückverwandelt, welches sich aus dem Destillate durch das charakteristische Platinsalz isoliren lässt (BACHÉR).

Das Jodhydrat bildet lange, farblose, luftbeständige Nadeln vom Schmp. 131° (HESEKIEL).

Das Jodcadmiumsalz, $(C_6H_{13}N \cdot HJ)_2CdJ_2 + H_2O$, fällt aus der Lösung des Jodhydrats auf Zusatz von Cadmiumjodid krystallinisch aus; weisse Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 144 bis 145° (HESEKIEL).

Das Platinsalz, $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser leicht lösliche, orangegelbe Säulen, welche bei 192° unter Zersetzung schmelzen (HESEKIEL).

Das Goldsalz, $C_6H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser leicht löslich ist und bei 130—131° schmilzt (HESEKIEL).

Das Pikrat, $C_6H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mikroskopische Prismen vom Schmp. 136—138° (HESEKIEL).

β-Pipecolinnitrosamin ist ein hellgelbes Oel, welches den charakteristischen Geruch der Nitrosoverbindungen besitzt (BACHÉR).

Dimethylpipecoliniumjodid, $C_8H_{18}NJ$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf β-Pipecolin in methylalkoholischer Lösung; weisse Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 192·5° (HESEKIEL).

Dimethylpipecoliniumchlorid wird aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, ist ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, der sich bei 234°, ohne zu schmelzen, schwärzt (HESEKIEL).

p-Nitrophenyl-β-methylpiperidin, $C_5H_9(CH_3)N \cdot C_6H_4NO_2$, entsteht durch 5stündiges Erhitzen von β-Picolin mit p-Chlornitrobenzol im Einschmelzrohr auf 150° (15).

Die Base krystallisirt in goldglänzenden Blättchen (aus wässrigem Alkohol) oder in gelben Prismen (aus Ligroïn), welche bei 61° schmelzen und einen hellblauen Reflex besitzen.

Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, das Platinsalz glänzende, braunrothe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, das Quecksilbersalz kleine Nädelchen.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, bildet kleine, gelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nädelchen, welche sich nicht umkrystallisiren lassen und über 55° unter Zersetzung schmelzen.

op-Dinitrophenyl-β-methylpiperidin, $C_5H_9(CH_3)N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, wird durch Digeriren der alkoholischen Lösungen von β-Pipecolin und gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol bei Wasserbadtemperatur erhalten. Das nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn sich zunächst abscheidende Oel erstarrt nach einigen Tagen zu prachtvollen Nadeln, welche bei 67° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind (15).

3. γ-Methylpiperidin, γ-Pipecolin, $C_5H_9(\overset{\gamma}{CH_3})NH$, wird durch Reduction

von γ-Picolin mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten und in der üblichen Weise isolirt (16).

Das γ-Methylpiperidin ist eine farblose, sehr hygroskopische, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 126·5—129° (corr.) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8674 besitzt; es ist in Wasser leicht löslich und besitzt einen an Piperidin erinnernden Geruch.

Das Chlorhydrat wird durch Abdampfen und Stehenlassen im Exsiccator krystallisirt und lufttrocken erhalten; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platinsalz, $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet glänzende Prismen (aus Wasser), welche in Wasser nur mässig löslich sind und bei 203° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz bildet gelbe, glanzlose, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 125—127°.

Das Jodcadmiumsalz fällt als Oel; weisse, bei 135° schmelzende Blätter (aus Wasser).

Das Jodwismuthsalz fällt als Oel, welches rasch zu schönen, rothen, gut ausgebildeten Tafeln erstarrt.

Das Quecksilbersalz sowie das Pikrat krystallisiren aus ihren verdünnten Lösungen langsam aus; das Perjodid fällt ölig.

Hydrirte Lutidine.*)

Dihydrolutidine, $C_7H_{11}N$.

1. Dihydrolutidin, Dihydrodimethylpyridin, $C_5H_5N(CH_3)_2$, ist von GAUTIER und MORGUES aus dem Leberthran abgeschieden (1).

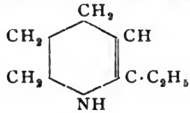
Das Dihydrolutidin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche mässig giftig ist und bei 199° unter 760 Millim. Druck siedet; es bildet krystallisirte Salze und Jodalkylate und reducirt als Nitrat eine Lösung von salpetersaurem Silber.

Durch Oxydation wird es in eine Methylpiperidinmonocarbonsäure übergeführt, wodurch die Anwesenheit von zwei Methylgruppen erwiesen ist.

2. Dihydrolutidin (?) entsteht beim Erhitzen von Trimethylpyrrol mit concentrirter Salzsäure auf 120° (36).

*) 1) GAUTIER u. MORGUES, Compt. rend. 107, pag. 110 u. 252; Ber. 1888, Rf. pag. 645 u. 736. 2) LELLMANN u. MÜLLER, Ber. 1890, pag. 684. 3) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1645. 4) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1649. 5) EINHORN, Ber. 1889, pag. 1363. 6) EINHORN, Ber. 1890, pag 1338. 7) LADENBURG, Ber. 1890, pag. 1780 u. 2225. 8) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 217, pag. 147; Ber. 1882, pag. 1029 u. 1141. 9) LADEBNURG, Ann. chem. pharm. 217, pag. 117. 10) EINHORN, Ber. 1890, pag. 2889. 11) ROTH, Ber. 1884, pag. 157. 12) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 1408. 13) MERLING, Ber. 1882, pag. 289; Ann. chem. pharm. 216, pag. 343. 14) LADENBURG, Ber. 1882, pag. 1025. 15) VÖLKERS, vergl. Ber. 1880, pag. 1088; GÖTZ, Inaug.-Dissert. Kiel 1880; BERTHEAU, Berl. Klin. Wochenschrift 1880, No. 41; TWEEDY und RINGER, LANCET 1880, No. 21; FUCHS, Centralblatt f. Augenheilkunde 1880. 16) LADENBURG, Ber. 1882, pag. 529. 17) SCHMIDT, Ber. 1888, pag. 1829. 18) WILL, Ber. 1888, pag. 1723. 19) WILL u. BREDIG, Ber. 1888, pag. 2777. 20) LADENBURG u. HUNDT, Ber. 1889, pag. 2590. 21) PESCI, Gazz. chim. 11, pag. 547. 22) PESCI, Gazz. chim. 12, pag. 287. 23) EINHORN, Ber. 1890, pag. 2878 u. 2879. 24) HESSE, Ann. chem. pharm. 261, pag. 87. 25) MERLING, Ber. 1884, pag. 381. 26) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 27) LADENBURG, Ber. 1889, pag. 2585. 28) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 98, pag. 1438; Ber. 1884, Rf. pag. 357. 29) ASCHAN, Ber. 1890, pag. 3693. 30) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 47. 31) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 918. 32) BACHÉR, Ber. 1888, pag. 3071; Inaug.-Dissert. Kiel 1889. 33) LADENBURG, Ber. 1891, pag. 1619. 34) LADENBURG, Ber. 1891, pag. 1628. 35) LIEBERMANN, Ber. 1891, pag. 1106. 36) CIAMICIAN u. DENNSTEDT, Ber. 1881, pag. 1340.

Tetrahydrolutidine, $C_7H_{13}N$.

1. α-Aethypiperideïn,  (2), in ähnlicher Weise wie das α-Pipecoleïn erhalten, ist eine nach Coniin und γ-Coniceïn riechende Flüssigkeit, welche in Wasser vollständig löslich ist und bei 149—151° siedet (3).

Das Platinsalz, $(C_7H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelbrothen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln, welche bei 179—181° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, das Goldsalz ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel, das Jodcadmiumsalz bleibt ölig.

2. Tetrahydro-α-äthylpyridin, Norhydrotropidin, $C_5H_8\overset{(\alpha)}{(C_2H_5)}N$, ist eine dem vorstehenden α-Aethylpiperideïn isomere Base, welche aus dem Norhydrotropidin durch Abspaltung der an das Stickstoffatom gebundenen Methylgruppe entsteht. Diese Zersetzung gelingt durch Destillation des scharf getrockneten Hydrotropidinchlorhydrats im Salzsäurestrom; die Trennung des Hydrotropidins von noch unverändertem Ausgangsmaterial erfolgt durch die Nitrosoverbindung (4).

Das Norhydropidin bildet eine durchsichtige Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und einen an Tropidin und α-Aethylpiperideïn erinnernden Geruch besitzt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Base, welche durch Aufnahme von Kohlensäure in einen undurchsichtigen, höher schmelzenden Körper übergeht, im Capillarrohr längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und rasch eingeschmolzen; der auf diese Weise beobachtete Schmelzpunkt der wiedererstarrten Base liegt bei etwa 60°, sonst bei 90°; der Siedepunkt ist in Folge des raschen Erstarrens der Dämpfe schwer zu bestimmen; er liegt etwa bei 161°. Das Norhydrotropidin wird weder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, noch durch Behandlung mit Natrium und Alkohol bezw. Zinn und Salzsäure in eine Base der Piperidinreihe übergeführt.

Das Chlorhydrat, $C_7H_{13}N\cdot HCl$, bildet eine weisse, krystallinische, nur wenig hygroskopische Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist; es schmilzt unter Zersetzung bei 281°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht α-Aethylpyridin.

Das Platinsalz, $(C_7H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden, goldgelben Prismen, welche über 225° erhitzt, ohne zu schmelzen, verkohlen.

In der concentrirten Lösung des Chlorhydrats erzeugt Goldchlorid sofort einen gelben, krystallinischen Niederschlag, Pikrinsäure fällt gelbe Nadeln, welche im Ueberschuss des Chlorhydrats löslich sind. Quecksilberchlorid bildet ein aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehendes Doppelsalz, während Ferrocyankalium keine schwer lösliche Verbindung erzeugt.

Nitrosonorhydrotropidin, $C_7H_{12}N\cdot NO$, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorhydrat erhalten, krystallisirt aus Aether in grossen, würfelähnlichen Krystallen, welche bei 116—117° schmelzen. Das Nitrosamin löst sich sehr leicht in Benzol, weniger leicht in Alkohol; es ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten; die Lösung des Nitrosonorhydrotropidins in concentrirter Salzsäure wird in der üblichen Weise durch Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zerlegt und in das Norhydrotropidinchlorhydrat übergeführt (LADENBURG).

Tropigenin, $C_7H_{13}ON$ (vergl Bd. I, pag. 312).

Tropidin, ν-Methyl-α-vinyltetrahydropyridin, $C_8H_{13}N$, (vergl. Bd. I, pag. 312), entsteht ferner durch 8 stündiges Erhitzen von Anhydroecgonin

mit concentrirter Salzsäure auf 280° (5, 6); das Tropidin wird durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei niederer Temperatur in Tropin übergeführt (7).

Das Bromhydrat ist eine hygroskopische Krystallmasse, welche beim Erhitzen mit Brom auf 165° in Aethylenbromid, Methyldibrompyridin und ββ'-Dibrompyridin zerfällt (8).

Das Perjodid, $C_8H_{13}N \cdot HJ \cdot J_2$, bildet braune, bei 92—93° schmelzende Prismen, das Pikrat, $C_8H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, glänzende Nadeln (9).

Tropidinhypochlorit, $C_8H_{13}N(HOCl)_2$, ensteht durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropidin (10).

Warzenförmige, weisse Krystalle vom Schmp. 108—109° (aus wässrigem Alkohol); gleichzeitig entsteht eine in langen, glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 138°.

Sogen. α-Tropidinhydrobromidbromhydrat, $C_8H_{14}BrNHBr$, entsteht neben der sogen. β-Verbindung durch Erhitzen von Tropidin (1 Thl.) mit Eisessig (4 Thle.), der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur. Die so gewonnenen Hydrobromate lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen (10).

Die α-Verbindung krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 219—220°.

α-Tropidinhydrobromid ist ein in Aether lösliches, betäubend riechendes Oel, welches im Exsiccator theilweise krystallinisch erstarrt.

Sogen. β-Tropidinhydrobromidbromhydrat, $C_8H_{14}BrN \cdot HBr + H_2O$, vergl. α-Tropidinhydrobromidbromhydrat; glänzende, prismatische Nadeln vom Schmp. 113—114° (aus Alkohol).

β-Tropidinhydrobromid ist ein stark riechendes, in Aether lösliches Oel.

Tropidindibromid, $C_8H_{13}Br_2N$, bildet glänzende, in absolutem Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 66—67·5; beim Kochen mit Natronlauge entsteht Dihydrobenzaldehyd (?) (Einhorn).

Methyltropidinjodid, $C_8H_{13}N \cdot CH_3 \cdot J$, (vergl. Bd. I, pag. 312).

Methyltropidin, $C_9H_{15}N$, wird durch Schütteln einer wässrigen Lösung des entsprechenden Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten und aus dieser Lösung durch Destillation abgeschieden (11).

Das Methyltropidin ist ein syrupdickes, farbloses Oel, welches deutlich nach Tropilen riecht und im Vacuum bis 120° ohne constanten Siedepunkt übergeht; die Base ist mit Aether-, noch mehr mit Chloroformdämpfen flüchtig; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Bromat, $C_9H_{15}N \cdot HBr$, bildet farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_9H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gut krystallisirter Niederschlag, der in kaltem Wasser leicht löslich ist und bei 120° schmilzt.

Das Goldsalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisiren missfarben wird.

Das Pikrat, $C_9H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet seideglänzende, goldgelbe Blättchen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind.

Aethyltropidinjodid (vergl. Bd. I, pag. 312).

Hydrotropidin, ν-Methyltetrahydro-α-äthylpyridin, $C_7H_{12}N \cdot CH_3$, wird durch Reduction von Tropidinjodid, $C_8H_{13}NJ_2$, mittelst Zinkstaub und Salzsäure erhalten und aus dem Reactionsprodukte nach Zusatz von Natronhydrat durch Destillation abgeschieden (12).

Das Hydrotropidin ist eine schwach nach Tropidin riechende Flüssigkeit, welche bei 167—169° siedet und bei 0° bezw. bei 15° das spec. Gew. 0·9366 bezw. 0·9259 besitzt. Es ist eine starke Base, welche in kaltem Wasser nicht leicht und noch weniger in warmem löslich ist. Das ν-Methyltetrahydro-α-äthylpyridin zerfällt beim Erhitzen seines Chlorhydrats im Salzsäurestrom in Norhydrotropidin und Chlormethyl.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{15}N \cdot HCl$, bildet zerfliessliche Krystalle.

Das Platinsalz, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in orangegelben, monoklinen Tafeln, welche in Wasser mässig löslich sind.

Tropin, $C_8H_{15}N$, $C_5H_7(C_2\overset{\alpha}{H}_4OH)N \cdot CH_3$ (vergl. Bd. I, pag. 310.)

Nachtrag. Das Tropin entsteht aus dem Tropigenin durch Einwirkung von Jodmethyl (13) oder von Bromwasserstoffsäure auf Tropidin bei höherer Temperatur (7).

Das Goldsalz bildet honiggelbe, durchsichtige, asymmetrische Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 202° schmelzen (34).

Das Quecksilbersalz, $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und bei 246° unter vorheriger Schwärzung schmilzt (34).

Das zimmtsaure Salz fällt ölig, ohne später krystallinisch zu erstarren (35).

Das allozimmtsaure Salz, $C_8H_{15}NO \cdot C_9H_8O_2$, scheidet sich beim Vermischen äquimolekularer Mengen der Componenten als Oel ab; dasselbe verwandelt sich nach kurzer Zeit in hübsche Krystalle, welche neutral reagiren und bei 138° schmelzen (25).

Tropeïne.

Als Tropeïne bezeichnet Ladenburg esterartige Verbindungen, welche das Tropin mit Säuren unter Austritt von einem Molekül Wasser bildet.

Nitrotropeïn, $C_8H_{14}N \cdot O \cdot NO_2$, entsteht beim Erwärmen von Tropin (2 Grm.) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·25 (12 Grm.) auf dem Wasserbade und lässt sich aus dem Reactionsprodukte nach Zusatz von Alkali durch Aether ausziehen (14).

Das Nitrotropeïn ist ein im Exsiccator allmählich krystallisirendes Oel, welches unter geringer Zersetzung siedet und in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich ist; beim Kochen mit Kalilauge entsteht Salpeter.

Das Jodhydrat, $C_8H_{14}N \cdot NO_3 \cdot HJ$, krystallisirt in Prismen.

Das Platinsalz, $(C_8H_{14}N \cdot NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Nadeln.

Benzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$, $C_8H_{14}NO \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2H_2O$, wird durch wiederholtes Abdampfen von Tropin und Benzoësäure mit verdünnter Salzsäure erhalten (9).

Das Benzoyltropeïn bildet seideglänzende, bei 58° schmelzende Blättchen, welche neben Schwefelsäure getrocknet $1\frac{2}{3}$ Molekül Wasser verlieren und alsdann bei 37° schmelzen oder Krystalle vom Schmp. 41—42° (aus wasserfreiem Aether), welche beim Erhitzen unzersetzt sich verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropeïn liefern; es ist eine starke Base, welche in Wasser nicht schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Das Nitrat, $C_{15}H_{19}NO_2 \cdot HNO_3$, krystallisirt aus Wasser in relativ schwer löslichen Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{19}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in gelben, rhombischen Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Pikrat, $C_{15}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet hochgelbe, spitze, rhombische Tafeln, welche in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind.

Salicyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, $C_8H_{14}NO \cdot COC_6H_4OH$ (9), analog dem Benzoyltropeïn gewonnen, bildet seideglänzende, bei 58—60° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind; es ist eine starke Base, welche schwach giftig ist und nicht mydriatisch wirkt (9).

Das Chlorhydrat bildet Blättchen oder kleine, glänzende Prismen, welche in Wasser nicht leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet mikroskopische, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in Blättern.

m-Oxybenzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, $C_8H_{14}NO \cdot COC_6H_4(OH)$, analog dem Benzoyltropeïn gewonnen, bildet feine, bei 226° schmelzende Blättchen, welche zum Theil unzersetzt destilliren, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Wasser sehr schwer löslich sind (9).

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das Sulfat, $(C_{15}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$, krystallisirt.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in orangefarbenen Blättchen, welche in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich sind.

p-Oxybenzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, $C_8H_{14}NO \cdot COC_6H_4(OH) + 2H_2O$, dem Benzoyltropeïn analog gewonnen, bildet rhombische, bei 227° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Wasser kaum löslich sind; es wird von kalter Natronlauge, aber nicht von Ammoniak aufgenommen (9).

Das Nitrat, $C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HNO_3$, krystallisirt in Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet orangefarbene Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol kaum löslich sind.

Das Quecksilbersalz, $C_{15}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$, bildet farblose Blättchen.

Das Pikrat, $C_{15}H_{19}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, in Alkohol und Wasser sehr schwer lösliche Prismen.

Phenylacetyltropeïn, $C_{16}H_{21}NO_2$, $C_8H_{14}NO \cdot COC_7H_7$, wird durch wiederholtes Eindampfen von Tropin und Phenylessigsäure mit verdünnter Salzsäure erhalten (8, 9).

Dickflüssiges, narkotischriechendes Oel, in Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser leicht löslich.

Das Chlorhydrat ist ein klarer Syrup, das Jodhydrat ein farbloses Oel.

Das Bromhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HBr$, bildet glanzlose, gelblich gefärbte, rhombische Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Sulfat, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4$, krystallisirt in farblosen, dicken, sehr hygroskopischen Tafeln.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche, orangerothe Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser).

Das Goldsalz, $C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in zarten, gelben, glanzlosen Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind.

Oxytoluyltropeïn, Phenylglycolyltropeïn, Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, $C_8H_{14}NO \cdot COCH(OH)C_6H_5$, entsteht durch wiederholtes Abdampfen von Tropin und Mandelsäure mit verdünnter Salzsäure (9).

Das Homatropin bildet glashelle, in Wasser nicht leicht lösliche, aber zerfliessliche Prismen (aus wasserfreiem Aether) vom Schmp. 95·5—98·5°. Für die Augenheilkunde ist es von grosser Bedeutung geworden, weil es eine starke Mydriasis erzeugt, welche aber weit rascher als die von Atropin erzeugte verschwindet (15).

Das Chlorhydrat krystallisirt erst nach längerem Stehen und ist in Wasser leicht löslich.

Das Bromhydrat, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, scheidet sich aus Wasser in zu Warzen vereinigten Krystallgruppen ab, die in kaltem Wasser nur mässig löslich sind.

Das Sulfat bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche, seideglänzende Nadeln.

Das Platinsalz ist krystallinisch, das Quecksilbersalz ist ein weisses Oel.

Das Goldsalz, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein krystallinisch erstarrendes Oel; in Wasser nicht leicht lösliche Prismen (aus Wasser).

Das Pikrat, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, verhält sich wie das Goldsalz; gelbe, glänzende Blättchen (aus Wasser).

Cinnamyltropeïn, $C_{17}H_{21}NO_2$, durch wiederholtes Abdampfen von Tropin und Zimmtsäure mit verdünnter Salzsäure erhalten, bildet kleine, bei 70° schmelzende Blättchen, welche in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind; es ist ein starkes, aber nicht mydriatisch wirkendes Gift (9).

Das Chlorhydrat krystallisirt in seideglänzenden Blättchen.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein allmählich erstarrendes Oel, welches aus heissem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in glänzenden, mikroskopischen Tafeln gewonnen werden kann.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, verhält sich wie das Platinsalz; hübsche, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Die saure Lösung der Base giebt mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium krystallinische Niederschläge.

Atropatropeïn, $C_{17}H_{21}NO_2$, $C_8H_{14}NO \cdot COC_8H_7$, entsteht durch wiederholtes Abdampfen von atropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure (19).

Die Base, welche in reinem Zustande nicht erhalten wurde, ist wahrscheinlich mit dem Apoatropin identisch, welches nach PESCI (21, 22) aus dem Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht.

Das Apoatropin krystallisirt in Prismen, welche bei 60—62° schmelzen und durch Behandlung mit Natriumamalgam in Hydroapoatropin, $C_{17}H_{23}NO_2$, übergehen.

Das Sulfat, $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, bildet perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald zu kleinen Nadeln erstarrt.

Pseudoatropin, Atrolactyltropeïn, $C_{17}H_{23}NO_3$, $C_8H_{14}NO \cdot CO \cdot COH\,C_7H_8$, wird durch oft zu wiederholendes Abdampfen von atrolactylsaurem Tropin mit ganz verdünnter Salzsäure erhalten (9).

Das Pseudoatropin bildet glänzende, in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 119—120° (aus Wasser), es ist in seinen physiologischen Wirkungen dem Atropin ausserordentlich ähnlich.

Das Chlor-, Brom-, Jodhydrat, sowie das Sulfat krystallisiren nicht; das Platinsalz ist eine, auch in Aether-Alkohol leicht lösliche, rothgelbe Krystallmasse.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag; zarte, gelbe Nädelchen vom Schmp. 112—114°.

Das Pikrat bildet feine, gelbe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Atropin, vergl. Bd. I, pag. 307.

Nachtrag, vergl. Hyoscyamin.

Hyoscyamin, vergl. Bd. I, pag. 313.

Nachtrag. Hyoscyamin, das als ein optisch aktives Atropin aufzufassen ist, verwandelt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (17, 18) oder beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit einem Tropfen alkoholischen Natronhydrats bei gewöhnlicher Temperatur in Atropin (18, 19).

Rechtsatropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, wird durch wiederholtes Abdampfen von Tropin und Rechtstropasäure mit verdünnter Salzsäure erhalten (20).

Glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 110—111°; das specifische Drehungsvermögen $\alpha_{(D)}$ beträgt + 10·02.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald zu tief gelben, nicht

glänzenden, mikroskopischen Krystallen vom Schmp. 146—147° erstarrt; es löst sich in salzsäurehaltigem Wasser bedeutend schwerer als Atropingold.

Linksatropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, aus Tropin und Linkstropasäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure erhalten, ist ein fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 111°; das specifische Drehungsvermögen $\alpha_{(D)}$ beträgt —9·22°. Dieses Alkaloïd hat mit Hyoscyamin grosse Aehnlichkeit, ist aber nicht damit identisch (LADENBURG und HUNDT).

Das Goldsalz fällt als Oel, welches rasch zu gelben, diamantglänzenden Krystalltäfelchen vom Schmp. 146° erstarrt; es ist in salzsäurehaltigem Wasser weit schwerer löslich als Atropingold.

Phtalyltropeïn, $C_{24}H_{32}N_2O_4$, entsteht bei wiederholtem Abdampfen von Tropin und Phtalsäure mit verdünnter Salzsäure. Seideglänzende, in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 70° (9).

Das Platinsalz, $C_{24}H_{32}N_2O_4(2HCl)PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln.

Hydroapoatropin, $C_{17}H_{23}NO_2$, $C_6H_5CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_8H_{14}NO$, durch Reduction von Apoatropin (vergl. Atropatropeïn) erhalten, ist ein Oel, welches beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° in Hydroatropinsäure und Nitropin zerfällt; durchOxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht Homohydroapoatropin (21).

Homohydroapoatropin, $C_{16}H_{21}NO_2\cdot C_6H_5CH(CH_3)\cdot COC_7H_{12}NO$, entsteht durch Oxydation von Hydroapoatropin mittelst Kaliumpermanganat (22).

Darstellung. Zu einer auf 40° erwärmten Lösung von neutralem Hydroapoatropinsulfat (10 Grm.) fügt man allmählich eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat (11·5 Grm.) und sorgt durch Zusatz von Schwefelsäure für das Neutralbleiben der Reactionslösung. Nach dem Einengen wird die Base durch Uebersättigen mit Kalk abgeschieden und der Lösung durch Aether entzogen.

Das Homohydroapoatropin ist ein schweres Oel, welches sich in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löst und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Die Base zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Hydroatropasäure und Tropigenin.

Das Sulfat, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4 + xH_2O$, scheidet sich in langen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln ab.

Das Carbonat, $(C_{16}H_{21}NO_2)_2CO_2$, bildet Warzen, welche in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_{16}H_{21}NO_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, krystallisirt in Täfelchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{21}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Octaëder.

Das Palladiumsalz, $(C_{16}H_{21}NO_2\cdot HCl)_2PdCl_2$, bildet durchsichtige, röthlich gelbe Tafeln, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Tropinjodid, vergl. Bd. I, pag. 312.

Metatropin, vergl. Bd. I, pag. 312.

sogen. α-Methyltropin, sogen. β-Methyltropin, sogen. γ-Methyltropin, vergl. Bd. I, pag. 311.

Dimethyltropinjodid, vergl. Bd. I, pag. 311.

Aethyltropinjodid, vergl. Bd. I, pag. 311.

ν-Methyltetrahydropyridylacetylen, $C_8H_{11}N$, $C_5H_7N(CH_3)(\overset{\alpha}{C}\equiv CH)$ entsteht durch Behandlung von bromwasserstoffsaurem Anhydroecgonindibromid mit wässrigem, kohlensaurem Kalium (23).

Farbloses, pyridinähnlich riechendes Oel.

Das Goldsalz, $C_8H_{11}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, bildet braungelbe, würfelartige Kryställchen oder gelbe, flache Nadeln vom Schmp. 177·5—178·5 (aus Alkohol).

ω-Brom-ν-methyltetrahydropyridyläthylen, $C_8H_{12}BrN$, $C_5H_7N \cdot (CH_3) \cdot (CH \overset{\alpha}{=} CHBr)$, wird durch 5—6 stündiges Erhitzen von α-Bromecgoninlacton mit Eisessig im Einschmelzrohr auf 170° erhalten (23).

Es ist ein farbloses, piperidinähnlich riechendes Oel, welches durch Alkali in Hydrobenzaldehyd übergeführt wird (vergl. Vinylpiperidin, pag. 575).

Das Goldsalz, $C_8H_{12}BrN \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus Wasser in kurzen, gelben Nädelchen vom Schmp. 174°, welche in Wasser schwer, in verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure das Goldsalz des ν-Methyltetrahydropyridylacetylens.

Paratropin, $C_8H_{15}NO$, ist eine dem Tropin isomere Base, welche durch Oxydation des α-Pipecolylalkins mittelst Ferricyankalium erhalten wird (34).

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von Hydrotropin (1 Thl.) in Wasser (20 Thle.) mit einer wässrigen Ferricyankaliumlösung (5 Thl. $Fe(CN)_3 + 3KCN$ in 60 Thln. Wasser) und Natronlange (0·75 Thle. NaOH); nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wird die Reactionsflüssigkeit nach Zusatz von viel Natronhydrat so lange mit Aether ausgeschüttelt, als der Extract noch alkalisch reagirt. Die vereinigten Aetherauszüge hinterlassen nach dem Verjagen des Lösungsmittels das Paratropin als helles Oel, welches zur Reinigung in das Goldsalz verwandelt wird.

Das Paratropin ist eine wasserhelle, nicht sehr syrupöse, bei 200—203° siedende Flüssigkeit, welche sehr stark alkalische Eigenschaften zeigt, aber keine Neigung zur Krystallisation besitzt.

Das Chlorhydrat ist eine leicht lösliche, krystallinische Masse.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in kleinen Tafeln, welche nach dem Trocknen bei 181—182° schmelzen und in Wasser nicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet durchsichtige, orangegelbe, scharf ausgebildete Prismen, welche nach dem Trocknen bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz, $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$, bildet kleine, hübsche, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle vom Zersetzungsschmelzpunkt 225°.

Paratropinjodür (?) entsteht durch 10 stündiges Erhitzen von Paratropin mit dem vierfachem Gewicht rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf 150°; farblose Nadeln (aus heissem Wasser).

Anhang.

Pseudotropin, vergl. Bd. I, pag. 315 und Ber. 1884, pag. 151, ist eine dem Tropin isomere Base; die Constitution ist nicht bekannt.

Pseudotropeïne, vergl. Tropeïne.

Hyoscin, vergl. Bd. I, pag. 314.

Atropamin, $C_{17}H_{21}NO_2$, findet sich in den Mutterlaugen der Atropinfabrikation (24).

Darstellung. Das noch in der Mutterlauge befindliche Alkaloidgemenge wird in Essigsäure aufgenommen und aus dieser Lösung das Atropamin durch Kochsalz als Chlorhydrat gefällt; letzteres wird durch Ammoniak zerlegt und die abgeschiedene Base der Lösung durch Aether entzogen.

Das Atropamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser Firniss, gegen 60° eine leicht bewegliche, geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit, welche sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Petroleumbenzin, Petroläther und in Wasser schwer löst. Die alkoholische Lösung, welche keine Ablenkung der Polarisationsebene verursacht, schmeckt bitter und bläut rothes Lackmuspapier. Das Atropamin wird aus seinen Salzen durch Kali-Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak, Barytwasser ölig gefällt. Die nicht mydriatisch wirkende Base löst sich bei gewöhnlicher Temperatur farblos in concentrirter Schwefelsäure und erst beim Erwärmen färbt sich diese Lösung gelblich.

Das Atropaminchlorhydrat verwandelt sich durch halbstündiges Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure auf 80° in das entsprechende Salz des *Belladonins*. Durch 10tägiges Erwärmen mit Baryumhydrat in wässriger, alkoholischer Lösung auf 80°, durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 im Einschmelzrohr auf 100° zerfällt es in Pseudotropin und ein Gemenge von Säuren [α-Isatropasäure, Atropasäure, sowie amorphe Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ und $C_9H_8O_2$ (?)].

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_2\cdot HCl$, bildet farblose, atlasglänzende, bei 236° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Aceton, in starker Salzsäure und in mit Kochsalz gesättigtem Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Jodhydrat scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats in grossen, flächenreichen Krystallen ab. Das jodwasserstoffsaure Atropamin-Quecksilberjodid ist ein weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich selbst in heissem Wasser sehr schwer löst.

Das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_2\cdot HBr$, krystallisirt aus der essigsauren Lösung des Alkaloïds, durch Bromkalium gefällt, in farblosen, bei 230° schmelzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser, in Bromwasserstoffsäure und Bromkaliumlösung sehr schwer löslich sind.

Das Sulfocyanat ist ein farbloses Oel.

Das Nitrat bildet atlasglänzende, farblose Krystallblätter, das Sulfat farblose Blättchen.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, fällt als gelber, flockiger Niederschlag, der sich rasch in kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 112° umsetzt.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{21}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, röthlich gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden Blättchen, welche sich in kaltem Wasser nur wenig lösen.

Das Pikrat scheidet sich als gelber, flockiger Niederschlag ab, welcher sich rasch in gelbe, gestreifte Blättchen umsetzt.

Belladonin, vergl. Bd. I, pag. 315 und Atropamin, pag. 572.

Nachtrag.

Belladonin, $C_{17}H_{21}NO_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser Firniss, bei 80° eine geschmolzene Masse, welche sich in Aether, Alkohol, Chloroform, Steinkohlenbenzin leicht, in Ligroïn und in Wasser wenig löst. Es liefert beim Erwärmen mit Barytwasser etc. dieselben Spaltungsprodukte wie das Atropamin (24, 25).

Die Salze sind amorph.

Das Chlorhydrat ist ein harziges Oel.

Das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{21}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein gelber Niederschlag, der sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser und in Salzsäure etwas leichter löst.

Hexahydrolutidine, $C_7H_{15}N$,

Lupetidine, Aethylpiperidine, $C_5H_9(C_2H_5)NH$.

1. α-Aethylpiperidin, $C_5H_9(\overset{\alpha}{C_2H_5})NH$, wird durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium erhalten (26).

Das α-Aethylpiperidin ist eine in Wasser nicht leicht lösliche, bei 142—145° siedende Flüssigkeit, welche im Geruch an Piperidin und Coniin erinnert, und sich aus der wässrigen Lösung schon bei Handwärme theilweise wieder abscheidet; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·8674. Wie das α-Pipecolin (siehe dieses) lässt

es sich in zwei optisch aktive Isomere spalten; das specifische Drehungsvermögen der Rechtsbase wurde für die D-linie zu 6° 57′ bestimmt.

Das Chlorhydrat bildet schöne, luftbeständige Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet grosse, tafelartig ausgebildete Krystalle vom Schmp. 178°.

Das Goldsalz ist ein Oel.

ν-Methyl-α-äthylpiperidin, $C_5H_9(C_2H_5)N \cdot CH_3$, wird durch Destillation der durch Einwirkung von Jodmethyl auf α-Aethylpiperidin entstehenden Salzmasse mit dem gleichen Gewicht gepulverten Natronhydrats und einigen Tropfen Wasser erhalten (26).

Die Base bildet eine, in Wasser ziemlich schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 0·8495 besitzt und bei 147—151° siedet. Der Geruch erinnert an das ν-Methylpiperidin.

Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen Nadeln (aus Wasser).

α-Pipecolylalkin, $C_5H_9(CH_2\overset{\alpha}{C}H_2OH)NH$, wird durch Reduction von α-Picolylalkin in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium erhalten (27, 33).

Darstellung. Zu dem Zweck lässt man die heisse alkoholische Lösung des Alkins auf fein geschnittenes Natrium fliessen und giebt alsdann so viel heissen Alkohol hinzu, bis alles Natrium gelöst ist.

Das Pipecolylalkin ist eine farblose, krystallinische Masse, welche bei 31 bis 32° schmilzt und bei 227·5° (234·5° corr.) siedet; es ist sehr hygroskopisch und in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Chlorhydrat krystallisirt, ist aber sehr hygroskopisch; das Quecksilbersalz bildet schöne Prismen, welche sich nicht umkrystallisiren lassen.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen des Chlorhydrats und Platinchlorids in grossen, durchsichtigen, gypsähnlichen Krystallen vom Schmp. 158° ab.

Nitroso-α-pipecolylalkin ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches Oel.

Benzoylalkeïnchlorhydrat, $C_5H_9(CH_2CH_2O \cdot C_7H_5O)$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, farblosen Tafeln.

ν-Methyl-α-pipecolylalkin, Hydrotropin, $C_5H_9(CH_2\overset{\alpha}{C}H_2OH)N \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl und Natron auf Pipecolylalkin in wässriger, methylalkoholischer Lösung oder besser durch Erwärmen der wässrigen Alkinlösung mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium (27, 33).

Darstellung. Man erwärmt die wässrige Lösung des Alkins (1 Thl. Base) mit einer nicht zu concentrirten Lösung eines grossen Ueberschusses an methylschwefelsaurem Kalium (5—6 Thle. Salz) 12—24 Stunden auf dem Dampfbade, bis die alkalische Reaction verschwunden ist und eine Probe nach dem Aufkochen mit Salzsäure beim Erwärmen mit Natriumnitrit kein Nitrosamin mehr abscheidet. Alsdann wird die ganze Menge mit verdünnter Salzsäure erwärmt und abgedampft, nach dem Erkalten von dem auskrystallisirten Kaliumsulfat abgesaugt und dies gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit viel concentrirter Natronlauge versetzt und alsdann mit Aether stark und oft ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung verwandelt man die Base in das Quecksilbersalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die so erhaltene Lösung des Chlorhydrats wird nach dem Eindampfen durch viel Natron zerlegt und die freie Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen über Kali wird der Aether entfernt und die Base destillirt.

Das ν-Methyl-α-pipecolylalkin ist eine farblose, syrupöse Flüssigkeit von wenig ausgesprochenem Geruch, deren Siedepunkt bei 225—226° (corr. 232·5°) liegt und die bei niederer Temperatur nur langsam erstarrt; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer löslich. Das Hydrotropin liefert beim Erwärmen

mit Tropasäure und Salzsäure ein Alkeïn, welches wie das Atropin mydriatische Wirkungen auf das Auge ausübt. Durch Einwirkung von Jodmethyl in der Wärme entsteht Dimethylpipecolylalkinjodid, durch Oxydation mittelst Ferricyankalium das um 2 Wasserstoff ärmere Paratropin.

Das Goldsalz bildet kleine, salmiakähnliche Krystalle, welche bei 169—170° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Jodcadmiumsalz und das Perjodid sind ölig.

Dimethylpipecolylalkinjodid, durch Erwärmen des Alkins mit Jodmethyl erhalten, bildet farblose Prismen, welche sich in heissem Alkohol leicht lösen und an feuchter etwas zerfliessen. Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht

Dimethylpipecolylalkinchlorid, welches bislang nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Das Platinsalz bildet leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 173°.

Das Goldsalz, $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2OH)N(CH_3)_2Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in verfilzten, seideglänzenden, gelben Nadeln, die schwer löslich sind und bei 211—212° schmelzen.

α-Vinylpiperidin, $C_5H_9(C_2\overset{\alpha}{H}_3)NH$(?), wird wie das Tropidin aus Tropin durch Erhitzen von α-Pipecolylalkin mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig auf 165° erhalten (9, 27), (vergl. ω-Brom-ν-methyltetrahydropyridyläthylen, pag. 572).

Es ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 146—148° siedende, farblose Flüssigkeit, welche einen an Tropidin und Coniin erinnernden Geruch besitzt.

Das Goldsalz und das Pikrat, welche gut krystallisiren, sind in Wasser ziemlich löslich; das Perjodid ist ölig.

2. β-Aethylpiperidin, (?)$C_5H_9(\overset{\beta}{C_2}H_5)NH$, wird durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der Ladenburg'schen Methode erhalten (28).

Das β-Lupetidin ist eine bei 155—160° siedende Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch besitzt; es vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem Copellidiniumjodid, aus dem sich durch Destillation mit Kali eine Base abscheiden lässt, welche als ν-Methyl-β-äthylpiperidin aufzufassen ist (?).

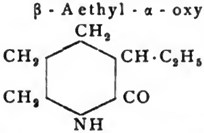
α-Aethyl-δ-amidovaleriansäure, α-Aethylhomopiperidinsäure, $C_7H_{15}NO_2$, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, aus dem γ-Phtalimidopropyläthylmalonsäureester ähnlich wie die Homopiperidinsäure gewonnen, bildet farblose Krystalle (aus Wasser), welche bei 200—200·5° unter Aufschäumen schmelzen und in Wasser leicht, in Alkohol, Aether nicht löslich sind. Beim Erhitzen im Vacuum entsteht das Lactam, das β-Aethylpiperidon (29).

Das Chlorhydrat ist eine ziemlich hygroskopische, krystallinische Masse.

Das Goldsalz scheidet sich in hellgelben Oeltropfen ab, die im Exsiccator krystallinisch erstarren, an der Luft aber zerfliessen.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ziemlich leicht löslich.

β-Aethyl-α-oxypiperidin, β-Aethylpiperidon, $C_7H_{13}NO$,



, (vergl. α-Aethyl-δ-amidovaleriansäure), ist eine faserige, halbdurchscheinende Krystallmasse, welche bei 68° (uncorr.) schmilzt und unter 42 Millim. Druck bei 140—142° siedet; sie besitzt einen eigenthümlichen, an Coniin erinnernden Geruch und ist in allen üblichen Lösungsmitteln, kaltes Ligroïn ausgenommen, leicht löslich; dünne, glänzende, wasserhelle Blättchen (aus Ligroïn) (29).

Das Goldsalz und das Platinsalz bilden Oeltropfen, die im Vacuum krystallinisch erstarren, an der Luft aber zerfliessen.

3. γ-Aethylpiperidin, $C_5H_9(\overset{\gamma}{C_2}H_5)NH$, durch Reduction des γ-Aethylpyridins mittelst Natrium und Alkohol erhalten, ist eine in Wasser wenig lösliche, bei 156 bis 158° siedende Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, etwas an Piperidin erinnernden Geruch besitzt; das spec. Gew. bei 0° beträgt 0·8759 (26).

Das Chlorhydrat krystallisirt, zerfliesst aber an der Luft.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene, in Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 173—174°.

Das Goldsalz, $C_7H_{15}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, ist ein bald krystallinisch werdendes Oel; in kaltem Wasser schwer lösliche, goldgelbe Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 105°.

Dimethylpiperidine, $C_5H_8(CH_3)_2NH$.

1. αα'-Dimethylpiperidin, αα'-Lupetidin, $C_5H_8(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2NH$, in der üblichen Weise durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase erhalten, ist eine farblose, bei 127—130° siedende Flüssigkeit, welche einen starken, unangenehmen, an Piperidin erinnernden Geruch besitzt und sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischt; das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·8492 (26, 30).

Das Chlorhydrat, $C_7H_{15}N\cdot HCl$, bildet luftbeständige Nadeln, welche in Wasser verhältnissmässig schwer löslich sind.

Das Bromhydrat, $C_7H_{15}N\cdot HBr$, bildet luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in grossen, dem Titanit ähnlichen, orangerothen Krystallen, welche bei 212° schmelzen.

2 αγ-Dimethylpiperidin, αγ-Lupetidin, $C_5H_8(\overset{\alpha\gamma}{CH_3})_2NH$, entsteht durch Reduction des αγ-Lutidins mittelst Natrium und Alkohol (26, 31).

Das αγ-Lupetidin ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 140—142° siedet und einen starken Piperidingeruch besitzt; das spec. Gew. bei 0° beträgt 0·8615.

Das Chlorhydrat, $C_7H_{15}N\cdot HCl$, bildet zarte, farblose, ziemlich luftbeständige Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 235° schmelzen.

Das Bromhydrat, $C_7H_{15}N\cdot HBr$, bildet compakte, kurze, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 142°.

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Eindampfen in hellgelben zarten Nadeln, bei langsamem Verdunsten in Warzen ab, welche in reinem Wasser nicht leicht, bei Zusatz von Salzsäure ziemlich leicht löslich sind.

Das Pikrat ist ein leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Goldsalz fällt ölig und erstarrt auch nach längerer Zeit nicht.

Das αγ-Lupetidin bildet mit Schwefelkohlenstoff einen zähen Körper, mit Benzoylchlorid unter starker Wärmeentwicklung eine krystallinische Verbindung, welche in Alkohol leicht, in Aether mässig löslich ist.

Dihydro-γ-methyl-α-stilbazol, $C_{14}H_{15}N$, aus γ-Methyl-α-stilbazol, besitzt eine dem Dihydro-α-stilbazol analoge Constitution und wird wie dieses gewonnen (32).

Es ist eine wasserhelle, bei 290—295° siedende Flüssigkeit, welche einen schwachen, aber angenehmen Geruch besitzt; das spec. Gew. bei 0° beträgt 1·0283.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, fällt als harziger, amorpher Niederschlag, der sich aus alkoholischem Wasser umkrystallisiren lässt; kleine, bei 168° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Das Quecksilbersalz, $C_{14}H_{15}N\cdot HCl\cdot HgCl_2 + H_2O$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in grossen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 93—95° ab.

Das Pikrat, $C_{14}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet kleine, glänzende, citronengelbe Nadeln, welche bei 154—156° schmelzen.

Das Jodcadmiumsalz, das Perjodid und das Goldsalz fallen ölig aus und erstarren auch nach längerer Zeit nicht.

γ-Methyl-α-stilbazolin, $C_{14}H_{21}N$, aus γ-Methyl-α-stilbazol wie α-Stilbazolin gewonnen, besitzt eine diesem analoge Constitution (32).

Es ist ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser nur wenig lösliches Oel, welches bei 286—291° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9776 besitzt. Das γ-Methylstilbazolin ist eine starke Base von schwachem, aber unangenehmem, nur wenig an Piperidin erinnernden Geruch.

Die Salze krystallisiren nicht.

Die Nitrosoverbindung ist ein gelbes, in Wasser nicht lösliches Oel.

Hydrirte Collidine.*)

Dihydrocollidine, $C_8H_{13}N$.

1. Dihydropropylpyridin bildet sich beim Kochen von Nicotin mit Selen. Das Reactionsprodukt wird der Destillation unterworfen und das zwischen 150 bis 300° übergehende Oel zur Entfernung des Selens mit concentrirter Sodalösung behandelt; bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf geht das Dihydrocollidin gleich im Anfange über.

Die Base ist eine klare, gelbe, bei 205° siedende Flüssigkeit, welche einen durchdringenden, aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, sie ist leichter als Wasser und in demselben nicht löslich, wohl aber in Alkohol, Aether, sowie in verdünnten Säuren.

Cahours und Étard halten das Dihydrocollidin für ein Dihydro-β-propylpyridin, weil dasselbe seiner Entstehung nach als ein Derivat des Nicotins aufzufassen ist.

Das Goldsalz, $C_8H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein gelber Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter Schmelzen löst.

Das Platinsalz, $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber Niederschlag.

2. Dihydrocollidin (?) haben Gautier und Étard (2) aus den Zersetzungs-

*) 1) Cahours u. Étard, Compt. rend. 92, pag. 1079; Ber. 1881, pag. 1414. 2) Gautier u. Étard, Compt. rend. 94, pag. 1298; Ber. 1881, pag. 1414. 3) Hantzsch, Ann. chem. pharm. 215, pag. 45; Ber. 1882, pag. 2915. 4) Combes, Bull. soc. chim. (3) 1, pag. 14; Ber. 1889 Rf., pag. 326. 5) Lellmann, Ber. 1889, pag. 1000. 6) Hofmann, Ber. 1885, pag. 109. 7) Hofmann, Ber. 1885, pag. 5. 8) Lellmann, Ann. chem. pharm. 259, pag. 193. 9) Ladenburg, Ber. 1887, pag. 1645. 10) Schiff, Ann. chem. pharm. 157, pag. 352; 166, pag. 88. 11) Michael und Gundelach, Am. chem. Journ. 2, pag. 172; Ber. 1881, pag. 2105. 12) Lipp, Ann. 205, pag. 7. 12a) Leuckart, Journ. f. pract. Chem. (2) 41, pag. 337. 13) Ladenburg, Ber. 1886, pag. 439 u. 2578; Ann. chem. pharm. 247, pag. 80. 14) Hofmann, Ber. 1884, pag. 831. 15) Schotten und Baum, Ber. 1886, pag. 500. 16) Ladenburg, Ber. 1889, pag. 2583. 17) Schotten und Baum, Ber. 1884, pag. 2548. 18) Schotten, Ber. 1882, pag. 1947. 19) Gebhardt, Ber 1884, pag. 3041. 20) Piutti, Ber. 1884, Rf. pag. 137. 21) Ladenburg, Ber. 1884, pag. 772 u. 1676; 1885, pag. 1587; Ann. chem. pharm. 247, pag. 73. 22) Aschan, Ber. 1890, pag. 3669. 23) Ladenburg, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 24) Liebermann, Ber. 1889, pag. 675. 25) Liebermann u. Kühling, Ber. 1891, pag. 407. 26) Hesse, Pharm. Zeit. 1887, pag. 669. 27) Schulz, Ber. 1887, pag. 2723. 28) Dürkopf, Ber. 1884, pag. 1131; Ber. 1885, pag. 921. 29) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 98, pag. 1438; Ber. 1884 Rf., pag. 357. 30) Oechsner de Coninck und Bochefontaine, Compt. rend. 100, pag. 806; Ber. 1885 Rf. pag. 410. 31) Dürkopf, Ber. 1888, pag. 2713. 32) Jaeckel, Ann. chem. pharm. 246, pag. 43.

produkten, welche sich bei der fauligen Gährung des Fischfleisches bilden, mit Hilfe des Platindoppelsalzes isolirt.

3. Dihydrocollidin entsteht neben Tetrahydrodicollidin beim Erhitzen von Hydrocollidindicarbonsäureäthylester mit 10—12proc. Salzsäure auf 120—130° (3).

Dasselbe ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit mit stark basischen Eigenschaften, welche sich ziemlich leicht in kaltem, weit weniger in heissem Wasser löst.

Das Jodhydrat, $C_8H_{13}N \cdot HJ$, bildet glänzende, kleine Prismen.

Das Chromat ist ein schwer lösliches Oel.

Das Platinsalz, $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in feinen Nädelchen, welche sich bei 200° zersetzen.

Das Goldsalz, welches anfangs krystallinisch ist, verwandelt sich bald in eine schmierige Masse.

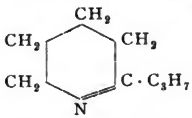
Dihydrodiacetylcollidin, $C_{12}H_{17}NO_2$, wird durch Einwirkung von Acetylaceton (2 Mol.) auf Aldehydammoniak (1 Mol.) bei Wasserbadtemperatur erhalten (4).

Gelbe, hexagonale Prismen.

Das Chlorhydrat zersetzt sich ohne zu schmelzen etwas über 250°; das Gold- und Platinsalz ist unbeständig.

Tetrahydrocollidine, $C_8H_{15}N$.

1. α-Coniceïn,



(5), entsteht durch 4 stündiges Erhitzen von Conydrin (1 Thl.) mit rauchender Salzsäure (4 Thle.) auf 220°. Die Reindarstellung geschieht durch das in Alkohol schwer, in Wasser fast unlösliche Pikrat oder durch das schwer lösliche Quecksilbersalz (6).

Das α-Coniceïn ist eine farblose, luftbeständige Flüssigkeit, welche, obwohl in Wasser selbst schwer löslich, Spuren desselben mit grosser Hartnäckigkeit festhält. Es besitzt einen von Coniin nicht zu unterscheidenden Geruch und reagirt in feuchtem Zustande alkalisch. Das α-Coniceïn, welches ein weit stärkeres Gift als das Coniin ist, wird bei — 35° fest und verflüssigt sich bei — 16°; es siedet bei 158° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·893. Dieses Tetrahydrocollidin ist eine tertiäre Base, welche sich durch 4—5 stündiges Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor auf 200° wieder in Coniin überführen lässt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in regelmässigen, sechsseitigen, zerfliesslichen Tafeln.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet grosse, gelbe, rhombische Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wird in gelben Nadeln erhalten, welche in Wasser schwer löslich sind und sich bei 100° allmählich zersetzen.

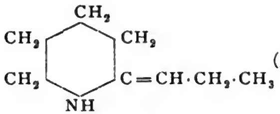
Das Pikrat, $C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, in Wasser fast unlöslichen Nadeln, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser schwer, das Zinnsalz dagegen leicht löslich. Das α-Coniceïn bildet mit Brom und Alkali eine schwer lösliche, krystallinische Verbindung.

α-Coniceïnmethyljodid, $C_8H_{15}N \cdot CH_3J$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $(C_8H_{15}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, ist ein hellgelbes, ziemlich schwer lösliches Pulver.

2. β-Coniceïn,



(5), entsteht neben α-Coniceïn beim Erhitzen von Conydrin mit rauchender Chlor- oder Jodwasserstoffsäure.

Die Trennung des β-Coniceïns von der α-Verbindung gründet sich auf die grosse Löslichkeit seines Pikrats in Alkohol (vergl. α-Coniceïn). Das Pikrat wird durch Alkali zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Aether aufgenommen; zur weiteren Reinigung wird dieselbe in das Chlorhydrat verwandelt und dieses nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in das Golddoppelsalz übergeführt. Das aus diesem regenerirte β-Coniceïn bildet bei — 5 bis 10° eine weisse Krystallmasse, welche sich durch starkes Abpressen von der noch eingeschlossenen flüssigen Materie trennen lässt (6, 7).

Die so gereinigte Base bildet weisse Nadeln, welche den eigenthümlichen Geruch des Coniins besitzen und bei 41° schmelzen; sie ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das β-Coniceïn ist eine secundäre Base, welche ausserordentlich flüchtig ist und bei 168° siedet; es wirkt weit weniger giftig als die α-Verbindung.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{15}N \cdot HCl$, bildet leicht lösliche, luftbeständige, farblose Prismen.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald zu tafelförmigen Krystallen erstarrt; es schmilzt in heissem Wasser, in dem es reichlich löslich ist.

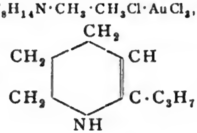
Das Platinsalz ist krystallinisch, aber ausserordentlich löslich.

Dimethyl-β-coniceïnammoniumjodid entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl und etwas überschüssigem Natronhydrat in alkoholischer Lösung auf die starre Base; in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $(C_8H_{14}N \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet leicht lösliche Prismen.

Das Goldsalz, $C_8H_{14}N \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, ist schwer löslich.

3. γ-Conicëin,



(5), bildet sich neben Tribromoxyconiin, wenn Bromconiin oder das ölige Additionsprodukt, $C_8H_{17}N \cdot HBr \cdot BrBr$(?), (durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Coniinchlor- oder Bromhydrat (1 Mol.) erhalten), mit Natronhydrat in ganz verdünnter Lösung behandelt wird (6). Dasselbe Coniceïn wird durch Zerlegung des Chlorconiins mit alkoholischem Kali erhalten (5). Die Trennung des γ-Coniceïns von dem regenerirten Coniin lässt sich, wenn nach der HOFMANN'schen Methode gearbeitet wird, durch Zinnchlorid ausführen, mit welchem γ-Coniceïn, aber nicht das Coniin ein wohl charakterisirtes, gut krystallisirendes Doppelsalz bildet. Aus diesem lässt sich die Base in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Zersetzen des salzsauren Salzes mit Alkali oder direkt durch Destillation mit Alkali abscheiden.

Das γ-Coniceïn ist eine farblose, durchsichtige, flüssige Base, welche den charakteristischen Geruch des Coniins, jedoch nicht ohne einen eigenthümlichen Beigeruch besitzt. Es ist leichter als Wasser und ertheilt demselben, obgleich es nur wenig darin löslich ist, eine stark alkalische Reaction; es wirkt von allen Coniinbasen am giftigsten. Das γ-Coniceïn siedet bei 173° und ist bei — 50°

noch flüssig. Die secundäre Natur dieses Tetrahydrocollidins ist durch die Bildung einer Acetylverbindung bewiesen.

Die neutralen Salze sind zwar krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich, so das Chlor- und Bromhydrat, das Nitrat und Sulfat. Die Salze des γ-Coniceïns, zumal das salzsaure, zeigen beim Schmelzen eine eigenthümliche, grüne Färbung.

Das Platinsalz, $(C_8H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, (bei 100°) bildet tafelförmige Krystalle.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Das Zinnsalz, $(C_8H_{15}N\cdot HCl)_2SnCl_4$, (bei 100°) wird aus siedendem Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

Acetyl-γ-coniceïn, $C_8H_{14}N\cdot CH_3CO$, entsteht unter Wärmeentwicklung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf γ-Coniceïn. Dasselbe ist eine bei 252—255° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser und Salzsäure leicht löslich ist.

Methyldimethyloxyconiinammoniumjodid bildet sich beim Digeriren von γ-Coniceïn mit überschüssigem Jodmethyl und Natronhydrat in alkoholischer Lösung; leicht zerfliessliche Krystalle (Hofmann).

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $[C_8H_{15}(CH_3)_2NO\cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$, (bei 100°) scheidet sich in mässig löslichen, sechsseitigen Tafeln aus.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}(CH_3)_2NO\cdot CH_3Cl\cdot AuCl_3$, ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Das Hydroxyd der Ammoniumbase, aus dem entsprechenden Chlorid durch Schütteln mit Silberoxyd erhalten, spaltet sich beim Erhitzen mit Dimethyloxyconiin und Methylalkohol nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}(CH_3)_2NO\cdot CH_3OH = C_8H_{15}(CH_3)_2NO + CH_3OH,$$

oder in eine sauerstoffhaltige Verbindung $C_8H_{14}O$ und Trimethylamin nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}(CH_3)_2NO\cdot CH_3OH = C_8H_{14}O + (CH_3)_3N + H_2O.$$

Die sauerstoffhaltige Verbindung $C_8H_{14}O$ ist ein farbloses, durchsichtiges, bei 165—166° siedendes Oel, welches einen durchdringenden, an Pfefferminzöl erinnernden Geruch besitzt; dieselbe ist leichter als Wasser und in demselben nicht löslich. Der Formel nach erscheint der Körper als ein Homologes des Propargylalkohols oder des Borneols, zumal bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine ölige Flüssigkeit erhalten wird, welche auffallend den Geruch der Valerian- oder Capronsäure zeigt (6).

Oxyconiceïn, $C_8H_{15}NO$, neben Coniceïdin durch Reduction von Dibromoxyconiceïn mittelst Zinn und Salzsäure erhalten, ist eine farblose, im Geruch an Conydrin erinnernde, zwischen 210—220° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch (6).

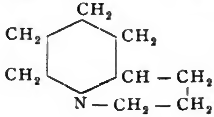
Das Chlorhydrat, $C_8H_{15}NO\cdot HCl$, bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, deren Krystallform und Löslichkeitsverhältniss dem Wasser gegenüber an das salzsaure Coniin erinnern.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}NO\cdot HCl\cdot AuCl_3$, bildet leicht lösliche, derbe Nadeln.

Dibromoxyconiceïn, aus dem Bromhydrat des Tribromoxyconiins durch Schütteln mit Natronlauge und Aether gewonnen, ist ein schweres, nach Coniin riechendes Oel, welches durch Umlagerung in bromwasserstoffsaure Salze übergeht. Das Dibromoxyconiceïn wird durch Reduction in Oxyconiceïn und Coniceïdin übergeführt (siehe diese).

Die einfachen Salze krystallisiren nicht.

Das Platinsalz, $(C_8H_{13}Br_2NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, (im Vacuum getrocknet) ist ein schwer löslicher Niederschlag.

4. δ-Coniceïn,  (?), wird durch Eintragen von

Bromconiin (aus Coniin und unterbromigsaurem Natron) in concentrirte Schwefelsäure und 2 stündiges Erhitzen der so erhaltenen Lösung auf 130—140° gewonnen.

Das aus dem Reactionsprodukte durch Uebersättigen mit Kalihydrat abgeschiedene Basengemisch wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat in Aether aufgenommen, über Potasche getrocknet und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels rectificirt. Zur Entfernung des regenerirten Coniins wird die Fraction 158—168° mit Phenylsenföl behandelt; der entstehende Conylphenylthioharnstoff ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig und bleibt daher bei der Destillation im Dampfstrom zum grössten Theil zurück. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und der sauren Lösung das Senföl und der Harnstoff durch Aether entzogen. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt ein Theil des δ-Coniceïnchlorhydrats aus; der in der Mutterlauge verbleibende Antheil lässt sich mit Hülfe des Pikrats isoliren (8).

Das δ-Coniceïn ist eine tertiäre Base, welche bei 158° (uncorr.) unter 729 Millim. Druck siedet und bei 23° das spec. Gew. 0·8976, bezogen auf Wasser von + 4°, besitzt; es ist optisch activ und bewirkt eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls nach links um 7° 48′. Diese Beachtung ist um so auffälliger, als diese Base durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen aus dem rechtsdrehenden Coniin entstanden ist. Das δ-Coniceïn lässt sich weder durch Zinn und Salzsäure, noch in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium in Coniin überführen.

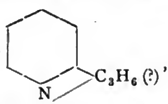
Das Chlorhydrat, $C_8H_{15}N \cdot HCl + H_2O$, bildet dicke, luftbeständige Nadeln oder Prismen; das entwässerte Salz zieht langsam Wasser an und zerfliesst.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet lange, dicke, schwer lösliche Prismen, welche unter geringer Gasentwicklung bei 207° schmelzen.

Das Platinsalz, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Tafeln, welche in Wasser verhältnissmässig schwer löslich sind, bei 210° sich bräunen und bei 218° unter Zersetzung schmelzen.

Das Quecksilbersalz scheidet sich als farbloses, bald zu hübschen Krystallen erstarrendes Oel ab; in Wasser ist es leicht löslich.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 225°.

5. ε-Coniceïn, , entsteht durch 4 tägiges Digeriren von Jodconiinjodhydrat mit concentrirter überschüssiger Natronlauge im Einschmelzrohr bei 90° (81).

Zur Isolirung des ε-Coniceïns wird das Basengemisch mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat durch Aether entzogen. Nach dem Trocknen über Potasche wird das Lösungsmittel verjagt, und der Rückstand rectificirt. Die Fraction 146—155° wird durch Ueberführung in das Pikrat gereinigt; letzteres wird durch Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, aus dem die Base nach Entfernung der abgeschiedenen Pikrinsäure (durch Filtration und Ausschütteln mit Aether) in der üblichen Weise durch Kalihydrat frei gemacht wird.

Das ε-Coniceïn ist eine tertiäre Base, welche bei 150—151° siedet und eine Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts um »gegen 42°« bewirkt; es wird durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol nicht reducirt.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung als feste Masse, welche an der Luft in kurzer Zeit zerfliesst.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet prachtvolle, lange Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 178° schmelzen.

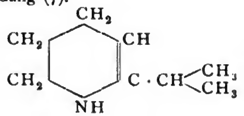
Das Platinsalz krystallisirt in zusammengewachsenen Prismen, welche sehr leicht löslich sind.

Das Quecksilbersalz bildet kleine, compakte Krystalle, welche sich merklich schwerer als die entsprechende δ-Verbindung lösen.

Das Pikrat ist von der entsprechenden δ-Verbindung nicht zu unterscheiden; hübsche, schwer lösliche Nädelchen vom Schmp. 223—224°.

6. Ein vielleicht isomeres, aber nicht näher untersuchtes Coniceïn entsteht bei der Darstellung der β-Verbindung (7).

7. α-Isopropylpiperideïn,



, wie das α-Pipecoleïn gewonnen und aus der Rohbase durch das Zinksalz abgeschieden, ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 163—165° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8956 besitzt. Die secundäre Natur der Base folgt aus der Bildung einer Nitrosoverbindung (9).

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Tafeln, welche bei 189° unter Zesetzung schmelzen.

8. Paraconiin, $C_8H_{15}N$, wird durch Erhitzen von Butylaldehyd (10) oder Butilidenchlorid oder Bromid (11) mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhalten.

Das Paraconiin ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch, welche sich an der Luft bald bräunt und dickflüssig wird; es ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich daraus bei schwachem Erwärmen wieder ab. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und besitzt einen brennenden Geschmack; die physiologischen Wirkungen sind denen des Coniins ausserordentlich ähnlich. Das Paraconiin ist eine tertiäre Base, welche unter einem Druck von 759 Millim. bei 168—170° siedet und deren spec. Gew. bei 0° 0·913, bei 15° 0·899 beträgt (Schiff). Die Base geht durch vorsichtige Oxydation in Buttersäure und in eine nicht näher untersuchte Pyridincarbonsäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wahrscheinlich in eine Hexahydrobase über.

Das Chlorhydrat ist sehr schwierig zur Krystallisation zu bringen.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, fällt als Oel, welches bald zu pomeranzengelben Krystallen erstarrt; die wässrige Lösung erleidet auf 50° erwärmt Zersetzung, wobei Buttersäuregeruch auftritt.

Das Paraconiin giebt mit Jodmethyl eine flüssige Ammoniumjodürverbindung, welche sich durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd überführen lässt in

Aethylparaconiinammoniumhydrat, Aethylparaconiumhydrat. Dasselbe ist eine bitter schmeckende, stark alkalische Flüssigkeit, deren salzsaure Lösung mit Platinchlorid das Doppelsalz, $(C_8H_{15}N\cdot C_2H_5\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet; gelber, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Methylparaconiin entsteht nach Michael und Gundelach (11) beim Erhitzen von Butilidenchlorid mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180°.

9. Tetrahydrocollidin, durch Erhitzen von Isobutylaldehydammoniak erhalten, ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche in Wasser wenig löslich ist und bei 145—147° siedet (12).

10. Tetrahydrocollidin, durch 4—5 stündiges Erhitzen von Ammoniumformiat mit Aceton erhalten — gleichzeitig entstehen noch zwei isomere Tetrahydrocoridine — ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bewegliches, bei 155—156° siedendes Oel von stark basischen Eigenschaften und schwachem Alkaloïdgeruch (12a).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{15}N \cdot HCl$, bildet farblose Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen, orangefarbenen Nadeln, welche in heissem Wasser schwer löslich sind und bei 204° sich zersetzen.

11. Tetrahydrocollidin, Tetrahydrotrimethylpyridin, vergl. Vinyldiacetonin, Bd. V, pag. 506.

12. vergl. Pseudoconhydrin und α-Lupetidylalkin.

Hexahydrocollidine (Copellidine), $C_8H_{17}N$.

α-Propylpiperidin, $C_5H_9(\overset{\alpha}{C_3H_7})NH$, entsteht durch Reduction des Allylpyridins, C_8H_9N (siehe dieses), mit Natrium und Alkohol (13), des Conyrins mit Jodwasserstoffsäure (14), sowie des α-Coniceïns mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (7).

Das α-Propylpiperidin, welches bei 166—167° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8626 besitzt, stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Coniin vollständig überein, mit dem es chemisch auch identisch ist.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in seidcglänzenden, nicht zerfliesslichen Nadeln, welche bei 202—203° schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Platinsalz fällt ölig und erstarrt beim Stehen zu krystallinischen Warzen, welche in Wasser, ja selbst in Aether-Alkohol sehr leicht löslich sind.

Das Goldsalz fällt als Oel.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HJ)_2CdJ_2$, fällt als Oel, welches rasch zu hübschen Krystallen vom Schmp. 117—118° erstarrt.

Die Nitrosoverbindung bildet ein selbst im luftverdünnten Raume nicht krystallisirbares Oel.

Das α-Propylpiperidin ist mit dem Coniin chemisch identisch, weil es bei der trocknen Destillation seines Chlorhydrats wie das Coniin in Conyrin (α-Propylpyridin) übergeht, physikalisch ist es aber nur isomer, da es optisch inactiv ist.

Die Spaltung des α-Propylpiperidins in die beiden optisch activen Isomeren gelingt mit Hülfe des aus gleichen Molekülen Weinsäure und Base hergestellten weinsauren Salzes; aus der bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisirt das Salz der rechtsdrehenden Base durch Hineinlegen eines Krystallsplitters von Coniintartrat zum grössten Theile aus, während das des linksdrehenden Coniins gelöst bleibt und sich durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der ausgeschiedenen Krystallmasse trennen lässt. Die aus dem weinsauren Salze durch Kalihydrat abgeschiedene Base ist identisch mit

Coniin. Rechts-Coniin, rechtsdrehendes α-Propylpiperidin. Eigenschaften und Darstellungsweise, vergl. Bd. I, pag. 408. Synthese vergl. α-Propylpiperidin (Ladenburg).

Das Coniin, welches durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen in die Coniceïne übergeht (siehe diese), wird durch 1 stündiges Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 280° in Octylamin und Octan zersetzt (7). Das Coniin muss chemisch als α-Propylpiperidin aufgefasst werden, und zwar muss es die normale Propylgruppe enthalten, wie dies aus den Versuchen Ladenburg's (vergl. Isopropylpyridin) hervorgeht und von Baum durch Oxydation des Benzoylconiins zu α-Amidovaleriansäure bewiesen ist (15).

Ergänzungen zu den Eigenschaften des Coniins, vergl. Bd. I, pag. 408.

Das specifische Drehungsvermögen des natürlichen Coniins ist $\alpha_{(D)} = + 13{\cdot}79$,

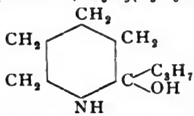
das des synthetischen $\alpha_{(D)} = + 13{\cdot}87$; das spec. Gew. wurde übereinstimmend bei 20° zu 0·845 gefunden.

Das Chlorhydrat der synthetischen, rechtsdrehenden Base schmilzt bei 217·5°, das des natürlichen Coniins bei 217·5—218·5°.

Links-Coniin, linksdrehendes α-Propylpiperidin, entsteht neben Rechts-Coniin bei der Spaltung des α-Propylpiperidins (siehe dieses). Dasselbe besitzt ein fast ebenso grosses specifisches Drehungsvermögen nach links, wie das natürlich vorkommende Coniin nach rechts.

Das weinsaure Salz krystallisirt nicht. Das Jodcadmiumsalz ist in Wasser leichter löslich als das der Rechtsbase.

α-Oxypropylpiperidine, $C_5H_9(C_3H_6OH)NH$.

1. Conydrin, Oxyconiin,  (5), vergl. Bd. I, pag. 412.

Das Conydrin muss nach den Versuchen von Hofmann als ein Oxyconiin aufgefasst werden, weil es durch vierstündiges Erhitzen mit dem vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° in das Jodhydrat eines jodirten Coniins übergeht. Dieses Salz wird durch Kochen mit Zinn und Salzsäure glatt zu Coniin reducirt.

Beim Erhitzen von Conydrin mit Jodwasserstoffsäure auf 300° entsteht gerade wie beim Coniin fast nur Octan (7).

Jodconiin, $C_8H_{16}JN$, scheidet sich aus dem Jodhydrat auf Zusatz von Alkali als schweres Oel ab; dasselbe verwandelt sich beim Erwärmen auf 100° in das Jodhydrat des α- und γ-Coniceïns (7), vergl. auch pag. 578.

Das Jodhydrat des jodirten Coniins, $C_8H_{16}JN \cdot HJ$, vergl. Conydrin, bildet farblose, prismatische Krystalle, welche in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich sind; bei der Destillation mit überschüssiger Natronlauge entsteht hauptsächlich α-Coniceïn, bei der Destillation mit wasserfreiem Kalk vorwiegend β-Coniceïn.

Das Chlorhydrat des jodirten Coniins, $C_8H_{16}JN \cdot HCl$, entsteht beim Digeriren des Jodhydrats mit Silberchlorid in der Kälte; in Wasser mässig lösliche Krystalle.

Das Platinsalz, $(C_8H_{16}JN \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist eine schwer lösliche, krystallinische Verbindung.

Das Chlorhydrat des chlorirten Coniins, $C_8H_{16}ClN \cdot HCl$, entsteht, wenn das Jodhydrat der jodirten Base mit überschüssigem Chlorsilber gekocht wird; blättrige Krystalle.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{16}ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben, ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Bromconiin, $C_8H_{16}BrN$, bildet sich bei der Einwirkung eines stark gekühlten Gemisches von Brom (1 Mol.) und Natronhydrat (1 Mol.) auf Coniin (1 Mol.); fast farblose, schwere, durchdringend riechende Flüssigkeit (6). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht α-Coniceïn, mit Natronlauge γ-Coniceïn und Tribromoxyconiin.

Das Bromhydrat des bromirten Coniins, $C_8H_{16}BrN \cdot HBr$ (?), entsteht durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Conydrin; schwer lösliche, krystallinische Verbindung (7).

Tribromoxyconiin, $C_8H_{14}Br_3NO$, bildet ein schweres, durchdringend riechendes klares Oel, welches sofort in bromwasserstoffsaures Tribromoxyconiin und Dibromoxyconiceïn zerfällt. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in γ-Coniceïn und Coniin übergeführt (Hofmann).

Das Bromhydrat, $C_8H_{14}Br_3NO\cdot HBr$. Durch Einwirkung von Brom (3 Mol.) und Natronhydrat (2 Mol.) auf Coniinchlor- oder Bromhydrat (1 Mol.) in verdünnter Lösung entsteht eine ölige Verbindung $C_8H_{16}BrN\cdot 2Br\cdot Br$(?), welche sich beim Erwärmen löst und in das Tribromoxyconiinbromhydrat übergeht. Dieses Salz krystallisirt in Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Chlorhydrat wird durch Schütteln des entsprechenden Bromhydrats mit Chlorsilber erhalten; es verhält sich wie das Bromhydrat, nur ist es in Wasser löslicher.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{14}Br_3NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, (bei 100°) ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{14}Br_3NO\cdot HCl\cdot AuCl_3$, (bei 100°) fällt als Oel, welches bald krystallinisch erstarrt.

Pseudoconhydrin, $C_8H_{17}NO$, ist ein im Schierling vorkommendes Alkaloid. Dasselbe ist ein weisses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich ist und stark alkalisch reagirt. Das Pseudoconhydrin schmilzt bei 100—102° (sublimirt aber schon vorher in weissen Nadeln) und siedet bei 229—231°. Das spec. Drehungsvermögen $\alpha_{(D)}$ beträgt + 4·3°. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor entsteht das Jodhydrat eines jodirten Coniins, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure bildet sich eine leicht flüchtige, mit Wasserdämpfen übergehende Base.

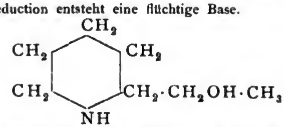
Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}NO\cdot HCl$, bildet farblose, etwas hygroskopische Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht und auch in Aether löslich sind.

Das Bromhydrat, $C_8H_{17}NO\cdot BrH$, krystallisirt in luftbeständigen Tafeln.

Das Jodhydrat ähnelt dem Bromhydrat; es färbt sich aber an der Luft braun und scheidet beim Eindampfen der sauren Lösung ein schwarzes Perjodid ab.

Das Jodhydrat eines Jodconiins, $C_8H_{16}JN\cdot HJ$, durch 8stündiges Erhitzen von Pseudoconhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor auf 150° erhalten, bildet farblose, warzenförmige Krystalle (aus heissem Wasser), welche sich an der Luft etwas gelblich färben und bei 155° schmelzen. Durch Reduction entsteht eine flüchtige Base.

α-Pipecolylmethylalkin, $C_8H_{17}NO$,



dem Conydrin vielleicht physikalisch isomer, wird durch Reduction des Picolylmethylalkins mittelst Natrium und Alkohol erhalten (16).

Das Pipecolinmethylalkin ist eine krystallisirte Base, welche bei 45—47° schmilzt und bei 224—226° siedet; es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es ist eine secundäre Base, welche optisch inactiv ist und in wässriger Lösung stark alkalisch reagirt. Die Salze sind sehr leicht löslich.

Die Nitrosoverbindung ist ein in Wasser schwer lösliches Oel.

Das Platinsalz, $(C_8H_{17}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Krystallen vom Schmp. 179° ab.

α-Lupetidylalkin, $C_5H_9(CH_2\overset{\alpha}{C}H_2CH_2OH)NH$, (Darstellung vergl. α-Pipecolylalkin) ist eine ölige, schon weit unter 0° schmelzende und bei 232 bis 234° siedende Flüssigkeit, welche einen pseudoconhydrinähnlichen Geruch besitzt. Bei der Destillation des Reactionsprodukts, welches durch Erhitzen des Alkins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhalten wird, mit Kali, entsteht eine mit Wasserdämpfen flüchtige, intensiv, aber nicht unangenehm riechende Base, dessen Goldsalz, $C_8H_{15}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, (seideglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 117—118°) die Zusammensetzung eines Coniceïns besitzt (vergl. pag. 578).

Das Bromhydrat scheidet sich nach längerem Stehen im Exsiccator in kleinen, federförmigen Krystallen ab, die aber an der Luft sofort wieder zerfliessen.

Dimethyloxyconiin, $C_8H_{15}(CH_3)_2NO$, durch Erhitzen des Methyldimethyloxyconiinammoniumhydrats erhalten, ist eine farblose, durchsichtige, bei 225—226° siedende Flüssigkeit, welche, obwohl in Wasser nur wenig löslich, diesem eine stark alkalische Reaction ertheilt. Mit Natrium entsteht eine krystallinische Verbindung, welche durch Wasser unter Regenerirung der Base zerlegt wird. Die Salze sind meist leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Das Goldsalz, $C_8H_{15}(CH_3)_2NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches sofort krystallinisch erstarrt.

Das Dimethyloxyconiin wäre der Formel nach als ein Dimethyloxyconiin aufzufassen, dagegen spricht jedoch der niedrige Siedepunkt der Base (6).

Alkylirte Coniine, vergl. Bd. I, pag. 413.

Nachtrag.

ν-Methylconiin, $C_8H_{16}N \cdot CH_3$, durch 19stündiges Erwärmen einer wässrigen Lösung von Coniin (9 Grm.) mit einer ziemlich concentrirten Lösung von methylschwefelsaurem Kalium (25 Grm.) auf dem Wasserbade erhalten, ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches einen coniinartigen, aber etwas fauligen Geruch besitzt und bei 175·5° siedet.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{19}N \cdot HCl$, schmilzt bei 188—189° und sublimirt, über 240° erhitzt, in weissen Nadeln.

Das Goldsalz, $C_9H_{19}N \cdot HCl$, scheidet sich aus heissem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, zuerst als Oel, alsdann in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 78° ab.

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein sehr leicht löslicher Niederschlag, welcher bei 158—160° schmilzt.

Benzoylconiin, $C_8N_{16}N \cdot COC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coniin in Gegenwart von soviel Natronlauge, als zur Bildung der freiwerdenden Salzsäure erforderlich ist. Dasselbe wird dem Reactionsprodukt, nach dem Erwärmen mit Wasser, zur Zerstörung des nicht angegriffenen Benzoylchlorids, durch Aether entzogen, welcher alsdann durch successives Schütteln mit Schwefelsäure und Natronhydrat von jeder Spur Coniin und Benzoësäure befreit wird (17).

Das Benzoylconiin bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als dickes, specifisch schweres Oel zurück, dass auch nach monatelangem Stehen nicht erstarrt. Durch Oxydation mit der $3\frac{1}{2}$fachen Menge Kaliumpermanganat entsteht Amidovaleriansäure (vergl. pag. 558) und

Benzoylhomoconiinsäure, $C_8H_{16}O_2NCOC_6H_5$. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in langen, starken Nadeln, aus Essigester je nach der Concentration in Prismen oder Nadeln, welche bei 142—143° schmelzen und bei 135° wieder erstarren. Die Säure ist in absolutem Aether, sowie in kaltem Wasser schwer, in Essigester, zumal in heissem, ziemlich reichlich, noch leichter in Alkohol löslich; sie spaltet durch langes, fortgesetztes Kochen mit Wasser geringe Mengen von Benzoësäure ab. Die Benzoylhomoconiinsäure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak und Natriumcarbonat und wird aus diesen Lösungen durch Mineral säuren wieder abgeschieden (17).

Das Silbersalz, $C_{15}H_{20}AgNO_3$, (bei 105°) ist ein weisser, amorpher Niederschlag, welcher in heissem Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich ist.

Das Kupfersalz, $(C_{15}H_{20}NO_3)_2Cu$, ist ein blaugefärbter, amorpher Niederschlag, der sich wie das Silbersalz verhält (15).

Benzoylhomoconiinsäureäthylester, $C_{17}H_{25}NO_3$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen, flachen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 95°, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester leicht, dagegen in Wasser und Petroleumäther fast gar nicht löslich sind.

Homoconiinsäure, $C_8H_{17}O_2N$, $\overset{NH_2}{\underset{CH-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}{|\diagup C_3H_7}}$, wird aus dem Chlorhydrate durch 4—5stündiges Erhitzen der Benzoylhomoconiinsäure mit concentrirter Salzsäure auf 170—180° erhalten und durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd abgeschieden. Zur Trennung von dem gleichzeitig gebildeten inneren Anhydrid der Homoconiinsäure wird das eingeengte Filtrat in wenig 96 proc. Alkohol gelöst; die Homoconiinsäure scheidet sich auf Zusatz von Aether in kleinen, weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 158°, indem sie sich in das innere Anhydrid (α'-Oxy-α-propylpiperidin) verwandelt; die wässrige Lösung reagirt neutral und ist optisch inaktiv. Die Homoconiinsäure muss, wie aus der Constitutionsformel hervorgeht, als eine Amidosäure aufgefasst werden, da die Spaltung im Pyridinkern stattgefunden hat (15).

Das Chlorhydrat ist eine braune, zähe, sehr hygroskopische, nicht krystallisirbare Masse.

Das Platinsalz, $(C_8H_{17}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

α'-Oxy-α-propylpiperidin, $C_8H_{15}NO$, entsteht beim Erhitzen der Homoconiinsäure auf ihren Schmelzpunkt, sowie durch Auflösen der Homoconiinsäure in fast wasserfreiem Alkohol und nachherigem Fällen durch absoluten Aether. Dasselbe muss als das innere Anhydrid der Homoconiinsäure aufgefasst werden (vergl. α-Piperidon, pag. 559). Das α'-Oxy-α-propylpiperidin krystallisirt aus Petroleumäther in weissen Krystallen, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Dasselbe schmilzt bei 84—85° und lässt sich, vorsichtig erhitzt, unzersetzt destilliren. Das Anhydrid wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser auf dem Dampfbade in die freie Säure zurückverwandelt (15).

Conylurethan, $C_8H_{16}N\cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf gut abgekühltes Coniin in Gegenwart von wässriger Kalilauge erhalten und mit dem Reactionsprodukt durch Zusatz von Wasser als Oel abgeschieden (18).

Das Conylurethan ist eine wasserhelle, bei 245° unzersetzt siedende Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch; es ist specifisch leichter als Wasser und darin nicht löslich. Das Conylurethan, welches sich mit concentrirter Salzsäure oder concentrirter Kalilauge kochen, mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 200° ohne Veränderung erhitzen lässt, wird durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr bei 100° in Coniin, Chloräthyl und Kohlensäure gespalten; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht wahrscheinlich Conylen, C_8H_{14}. Das Conylurethan geht durch Oxydation mit gut abgekühlter, rauchender Salpetersäure in den Ester einer Säure (Coniinsäure), $C_7H_{14}O_2NCO_2C_2H_5$ über, welcher sich auf Zusatz von viel Wasser als fast farbloses, specifisch schweres Oel am Boden des Gefässes abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Ammoniak und Kalilauge, und wird daraus durch Säuren wieder ausgefällt. Das Ammonsalz giebt mit Lösungen der Schwermetalle Niederschläge, welche in Wasser unlöslich sind, und sich beim Umkrystallisiren zersetzen. Der Ester, $C_7H_{14}O_2NCO_2C_2H_5$, spaltet beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° Chloräthyl und Kohlensäure ab und geht über in

Coniinsäurechlorhydrat, $C_7H_{15}NO_2 \cdot HCl$. Dasselbe bildet grosse, nur wenig hygroskopische Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es ist optisch aktiv und besitzt keine giftigen Eigenschaften.

Das Platinsalz krystallisirt in langen, leicht löslichen Nadeln oder Prismen.

Coniinsäure (s. Conylurethan), bislang nicht isolirt, kann nicht mehr als eine Säure mit geschlossenem Ring aufgefasst werden, da sie so viele Wasserstoffatome im Molekül enthält, als eine Säure mit 7 Kohlenstoffatomen überhaupt zu binden vermag.

Conylphenylharnstoff, $C_8H_{16}N \cdot CONHC_6H_5$ (?), hat sich aus dem harzigen Reactionsprodukte, welches durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Coniin entsteht, bislang noch nicht isoliren lassen (19).

Conylphenylthioharnstoff, $C_8H_{16}N \cdot CS \cdot NHC_6H_5$, wird aus Phenylsenföl und Coniin erhalten; seideglänzende Nadeln oder bei langsamer Verdunstung (aus Alkohol) glasglänzende Prismen vom Schmp. 88° (19).

Conylenaminphtaleïn, $C_6H_4\begin{pmatrix}CO \cdot NC_8H_{16}\\CO \cdot NC_8H_{16}\end{pmatrix}$, ist eine amorphe Masse (20).

Conylenphtalaminsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \cdot NC_8H_{16}\\ \diagdown COOH\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Coniin mit Phtalsäureanhydrid. Warzenfömig vereinigte Krystalle vom Schmp. 155°. Das Coniinsalz geht beim Erhitzen auf 210° in das vorhergenannte Phtaleïn über (20).

2. α-Isopropylpiperidin, $C_5H_9\left(CH\begin{matrix}\diagup \overset{\alpha}{C}H_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}\right)NH$, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der LADENBURG'schen Methode erhalten (21), ist eine bei 159·5° siedende Flüssigkeit, welche in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Das spec. Gew. beträgt bei 0° 0·8668.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, bildet rhombische, ziemlich luftbeständige, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen vom Schmp. 210°.

Das Jodhydrat krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättern, welche bei 243° schmelzen.

Das Bromhydrat ist luftbeständig und schmilzt bei 233°.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet monokline Krystalle, welche in Aether-Alkohol unlöslich sind; ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 193—193·5°.

Das Pikrat fällt als bald erstarrendes Oel und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben, nicht sehr löslichen Prismen erhalten.

Das Jodcadmiumsalz fällt ebenfalls als bald erstarrendes Oel; aus ganz verdünnten Lösungen scheidet es sich in glänzenden Nadeln aus, die allmählich verschwinden und in wohlausgebildete, monokline Prismen übergehen. Schmp. 133°

Das Thiocarbamat, $C_8H_{17}NHSHCSNC_8H_{17}$, entsteht durch Mischen von Schwefelkohlenstoff und Isopropylpiperidin in alkoholischer Lösung; farblose, krystallinische Masse vom Schmp. 105°.

ν-Methyl-α-isopropylpiperidin, $C_5H_9(C_3H_7)N \cdot CH_3$. Das Jodhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Isopropylpiperidin in methylalkoholischer Lösung. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit Kalihydrat destillirt und die Base in der üblichen Weise abgeschieden (LADENBURG). Das ν-Methyl-α-isopropylpiperidin ist eine wie Coniin riechende Flüssigkeit, welche bei 165—167° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8593 besitzt (23).

Das Chlorhydrat ist ein krystallisirtes, luftbeständiges, in Wasser ungemein lösliches Salz.

Das Goldsalz, $C_9H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald krystallinisch erstarrt; dasselbe lässt sich aus heissem Wasser, in dem es schwer löslich ist, nur unter Zusatz von concentrirter Salzsäure umkrystallisiren; glänzende, gestreifte Blättchen vom Schmp. 131°.

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Stehen der wässrigen Lösung in Krystalldrusen ab, die aus vierseitigen Tafeln bestehen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind; es schmilzt bei 99—100°.

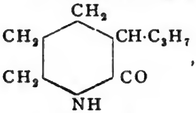
Das **Pikrat**, $C_9H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Wasser in gelben, gestreiften Nadeln, aus Alkohol in breiten Blättern vom Schmp. 149°.

α-Propyl-δ-amidovaleriansäure, α-Propylhomopiperidinsäure, $C_8H_{17}NO_2$, $NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (C_3H_7)COOH$, aus dem γ-Phtalimidopropylpropylmalonsäureester ähnlich wie die Homopiperidinsäure gewonnen, scheidet sich aus wässriger Lösung auf Zusatz von Aether-Alkohol in grossen, wasserhellen, monoklinen Krystallen ab, welche bei 186° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung schmelzen, sich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und leicht in Wasser lösen. Beim Erhitzen entsteht das Lactam, das β-Propylpiperidon (22).

Das **Chlorhydrat** ist eine krystallinische, sehr hygroskopische Masse.

Das **Platinsalz**, $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbliche, dünne Blättchen, welche bei 206—209° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

β-Propyl-α-oxypiperidin, β-Propylpiperidon, $C_8H_{15}NO$,



, vergl. α-Propyl-δ-amidovaleriansäure, ist eine aus verfilzten, weichen, glänzenden Nadeln bestehende Masse, welche bei 59° (uncorr.) schmilzt und bei 274°, bei 156° unter 40 Millim. Druck siedet; flache, schneeähnliche Nadeln (aus Ligroïn). Das β-Propylpiperidon wird von allen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen (22).

Das **Gold-** und **Platinsalz** sind ölige Niederschläge, welche im Vacuum krystallinisch erstarren, an der Luft aber zerfliessen.

3. **γ-Isopropylpiperidin**, $C_5H_9\left(\overset{\gamma}{C}H{<}{CH_3 \atop CH_3}\right)NH$ (8), wird durch Reduction des γ-Isopropylpyridins mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung gewonnen (23).

Die Reindarstellung der Base ist schwieriger, weil ihr krystallisirendes Chlorhydrat etwas hygroskopisch ist und sich daher nur schwer von dem nicht reducirten, syrupösen α-Isopropylpyridinchlorhydrat durch Pressen zwischen Fliesspapier trennen lässt.

Das α-Isopropylpiperidin besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und raucht an der Luft; es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und siedet bei 168 bis 171°.

Das **Platindoppelsalz**, $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet nach dem Umkrystallisiren lange, goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen vom Schmp. 172°.

Das **Goldsalz** ist ein bald krystallinisch erstarrendes Oel.

Hygrin, $C_8H_{15}NO$, **Oxyallylpiperidin**, $C_5H_{10}(C_3H_5O)N$ (?), wird als Nebenprodukt bei der Cocaïnfabrikation gewonnen (24, 26).

Die Isolirung gelingt durch wiederholte Destillation im theilweisen Vacuum, wobei sich das Hygrin unter einem Druck von 50 Millim. in der Fraction 128—131° ansammelt.

Das Hygrin ist eine Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck, namentlich in einer Stickstoffatmosphäre, so gut wie unzersetzt bei 193—195° (corr.) siedet und bei 19° das spec. Gew. 0·940 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur besitzt. Das specifische Drehungsvermögen beträgt $(\alpha)_D = 3{\cdot}78°$. Das Alkaloïd wird durch Einwirkung von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in Hygrinsäure, $C_6H_{11}NO_2$, (wahrscheinlich γ-Piperidincarbonsäure) übergeführt.

Das **Chlorhydrat**, $C_8H_{15}NO \cdot HCl$, wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die absolut ätherische Lösung der Base erhalten; hübsche Nadeln.

Das Jodhydrat, $C_8H_{15}NO \cdot HJ$, wie das Chlorhydrat erhalten, bildet hübsche, weisse Nadeln.

Das Pikrat, $C_8H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in schönen, gelben Nadeln (aus Alkohol), welche in kaltem Wasser ziemlich löslich sind und bei 148° schmelzen.

Das Jodmethylat krystallisirt.

4. α-Methyl-α'-äthylpiperidin, $C_5H_8NH\langle{}^{C_2H_5(\alpha')}_{CH_3\ (\alpha)}$, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der LADENBURG'schen Methode erhalten und durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung gereinigt, ist ein farbloses Oel von stark ammoniakalischem Geruch, welches in Wasser nur wenig löslich ist; es siedet bei 147—151° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·8550, bei 20° 0·8410 (27).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, bildet ein weisses, nicht zerfliessliches Krystallaggregat von zierlichen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Das Bromhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HBr$, bildet nicht zerfliessliche, leicht lösliche Nadeln.

5. α-Methyl-γ-äthylpiperidin, $C_5H_8NH\langle{}^{CH_3\ (\alpha)}_{C_2H_5\ (\gamma)}$, wird durch Reduction des α-Methyl-γ-äthylpyridins mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten; die Reindarstellung geschieht durch die Nitrosoverbindung (27). Es ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche zwischen 155—160° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8515, bei 20° 0·8389 besitzt.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, bildet weisse, nicht zerfliessliche Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind; es schmilzt nach vorhergegangener Bräunung bei etwa 213°.

6. α-Methyl-β'-äthylpiperidin, $C_5H_8NH\langle{}^{CH_3\ (\alpha)}_{C_2H_5\ (\beta')}$, wird durch Reduction des Aldehydcollidins nach der LADENBURG'schen Methode erhalten; die Reindarstellung geschieht durch die Nitrosoverbindung (28).

Das α-Methyl-β-äthylpiperidin bildet ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, bei 162—164° siedendes Oel, welches in Wasser schwer löslich ist; es besitzt einen stark ammoniakalischen Geruch, der aber schwächer ist als bei anderen Piperidinbasen. Die physiologiscbe Wirkung ist der des Coniins ähnlich, aber weit schwächer; das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0·8653, bei 15° 0·8546 (28).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, ist eine harte, weisse, etwas hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 171°.

Das Bromhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HBr$, krystallisirt in weissen, zu Büscheln vereinigten, luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 165°.

Das Jodhydrat bildet eine gelbe, strahlig krystallinische, an der Luft sich zersetzende Masse.

Das Goldsalz, $C_8H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, welches bald zu gelben Säulen vom Schmp. 104° erstarrt; es lässt sich nicht umkrystallisiren.

Das Platinsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Eindampfen als Oel ab, welches sich nur auf Zusatz von Alkohol in gelbe Nadeln verwandelt; es schmilzt ohne Zersetzung bei 145—147° und ist in Wasser ungemein löslich.

Die Nitrosoverbindung ist ein dunkelbraunes Oel, welches bei 80 Millim. Druck zwischen 166—168° siedet.

ν-Acetyl-α-methyl-β'-äthylpiperidin, $C_8H_{16}N \cdot C_2H_3O$, durch Erhitzen von Copellidin mit Essigsäureanhydrid erhalten, ist ein im Geruch an Nicotin erinnerndes Oel, welches bei 254° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9787, bei 21° 0·9660 besitzt (28).

ν-Methyl-α-methyl-β'-äthylpiperidin, $C_8H_{16}N \cdot CH_3$, wird aus dem Jodhydrat, welches neben Dimethylcopellidiniumjodid durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Hexahydrobase in methylalkoholischer Lösung entsteht, durch

Destillation mit Natronlauge abgeschieden. Es ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches, unangenehm riechendes Oel vom Siedep. 164—165°. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0·8519, bei 13° 0·8440.

Das Bromhydrat, $C_8H_{16}N \cdot CH_3 \cdot HBr$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 151°.

Das Chlorhydrat bildet eine krystallinische, sehr hygroskopische Masse; das Gold- und Platinsalz fallen als Oel.

Das Pikrat bildet goldglänzende, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln vom Schmp. 162°.

Das v-Methyl-α-methyl-β'-äthylpiperidin vereinigt sich mit Jodmethyl unter starker Wärmeentwicklung zu

Dimethyl-α-methyl-β'-äthylpiperidiniumjodid, $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$. Dasselbe entsteht auch neben dem Jodhydrat des v-Methyl-α-methyl-β-äthylpiperidins durch Einwirkung von Jodmethyl auf die in Methylalkohol gelöste Hexahydrobase (28).

Dasselbe bildet lange, weisse Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und daraus durch wenig Natronlauge wieder abgeschieden werden; durch Auflösen in Alkohol und Fällen durch Aether wird es als ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 267—268° erhalten.

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $[C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, bildet gelbe, octaëdrische Krystalle, welche bei 245° verkohlen.

Das Quecksilbersalz, $C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl \cdot 2HgCl_2$, bildet schwer lösliche, weisse Nadeln vom Schmp. 108°.

Dimethyl-α-methyl-β'-äthylpiperidin, $C_8H_{15}N(CH_3)_2$. Das Hydrat, welches durch Schütteln des Dimethyl-α-methyl-β'-äthylpiperidiniumjodids mit feuchtem Silberoxyd erhalten wird, spaltet beim Destilliren Wasser ab und geht in die oben genannte Base über. Dasselbe ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von widrigem, an Trimethylamin erinnernden Geruch, welche bei 171—173° siedet und bei 25° das spec. Gew. 0·7816 besitzt (28).

Das Platinsalz, $[C_8H_{15}N(CH_3)_2 \cdot HCl]\,PtCl_4$, krystallisirt in orangegelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 93°, welche in Wasser ungemein löslich sind.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in gelben Nadeln ab, welche sich bald zersetzen.

Trimethyl-α-methyl-β'-äthylpiperidiniumjodid wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf die dimethylirte Base erhalten.

γ-Methyl-β-äthylpiperidin, $C_5H_8NH\begin{smallmatrix}<CH_3\ (\gamma)\\ <C_2H_5\ (\beta)\end{smallmatrix}$, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der LADENBURG'schen Methode erhalten, ist eine hygroskopische, stark giftige Flüssigkeit vom Siedep. 175—180° (29, 30).

8. Symmetrisches Trimethylpiperidin, $C_5H_7NH\begin{smallmatrix}CH_3(\alpha)\\ CH_3(\gamma)\\ CH_3(\alpha')\end{smallmatrix}$, bildet sich in geringer Menge durch Einwirkung von Aceton auf Aldehydammoniak (31), sowie durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung (31, 32).

Das symmetrische Trimethylpiperidin ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche den unangenehmen Geruch der Piperidinbasen besitzt und in Wasser nur wenig löslich ist. Es siedet bei 145—146° (DÜRKOPF), bei 145 148° unter 721 Millim. Druck (JÄCKLE) und hat das spec. Gew. 0·8430.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, bildet luftbeständige Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Das Bromhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HBr$, besitzt die Eigenschaften des Chlorhydrats.

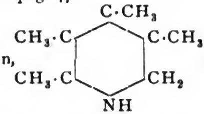
Das Platinsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in zu Rosetten gruppirten Blättern vom Schmp. 205° (JÄCKLE), in Prismen vom Zersetzungschmelzpunkte 242—244° (DÜRKOPF).

Hydrirte Parvoline.*)

Dihydroparvoline, $C_9H_{15}N$.

1. Dehydrotriacetonamin, $C_9H_{15}N$, vergl. Bd. V, pag. 508, sowie Chem. Soc. 1888 I, pag. 424; Ber. 1888, Rf. pag. 478.

2. Dihydrotetramethylpyridin,



(?), entsteht durch 12stündiges Erhitzen von carbopyrrolsaurem Natrium (5 Grm.) mit Jodmethyl (10 Grm.) und Holzgeist (7 Grm.) auf 170°.

Aus dem sauer reagirenden Reactionsprodukte werden zunächst die indifferenten Verbindungen (unverändertes Jodmethyl, Methylalkohol etc.) mit Wasserdampf und alsdann aus der mit Alkali übersättigten Lösung die Basen auf gleiche Weise abgeschieden. Letztere werden wiederholt mit Salzsäure digerirt, um die pyrrolartigen Substanzen zu verharzen und, aus dem Chlorhydrat in der üblichen Weise wieder abgeschieden, der fractionirten Destillation unterworfen (1).

Das nicht chemisch rein erhaltene Tetramethyldihydropyridin ist eine bei etwa 160° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt und einen an Pyrrol und Pyridin zugleich erinnernden Geruch besitzt; es giebt mit Jodmethyl eine durch Kalihydrat zersetzbare Verbindung und scheint auch ein Nitrosamin zu bilden. Durch Reduction mittelst Natrium in absolut-alkoholischer Lösung entsteht die entsprechende Piperidinbase.

Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen sehr leicht löslichen Niederschlag, mit Jodkalium-Jodwismuth eine rothe, harzige Fällung, mit Jodkalium-Jodcadmium einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Jodkalium-Jodquecksilber eine ölige, nach einiger Zeit fest werdende Ausscheidung, mit Pikrinsäure einen in Alkohol leicht löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Das Goldsalz, $C_9H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel; netzartig gruppirte Nädelchen oder lange, flache, monokline Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) vom Schmp. 109—110°.

ν-Methyldihydroparvolin, $C_{10}H_{17}N$, $C_9H_{14}N \cdot CH_3$, entsteht durch 10stündiges Erhitzen von ν-Methylpyrrol (3 Grm. gelöst in 5 Grm. Holzgeist) mit Jodmethyl (7 Grm.) und kohlensaurem Kalium (3 Grm.) in Einschmelzröhren auf 140° (2) oder durch Zersetzen des entsprechenden Ammoniumjodids (s. unten) mittelst Natronlauge (3). Die Reinigung geschieht in beiden Fällen durch das Goldsalz.

Das ν-Methyldihydroparvolin ist ein gelbes, eigenthümlich riechendes, bei 188—190°, bezw. bei 45—46° unter 7 Millim. Druck siedendes Oel, welches ausserordentlich luftempfindlich ist, indem es Sauerstoff absorbirt und unter Braunfärbung langsam verharzt.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel; verästelte Nädelchen oder Blättchen von sattgelber Farbe (aus sehr verdünnter Salzsäure.)

ν-Methyldihydroparvolinammoniumjodid bildet sich beim Zusammenbringen von Tetramethyldihydropyridin mit Jodmethyl; die Reaction wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; feste, gefärbte Salzmasse (3).

---

*) 1) CIAMICIAN und ANDERLINI, Ber. 1888, pag. 2856. 2) CIAMICIAN und ANDERLINI, Ber. 1889, pag. 656. 3) ANDERLINI, Ber. 1889, pag. 2506. 4) MATZDORFF, Ber. 1890, pag. 2712. 5) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 97. 6) JÄCKLE, Ann. chem. pharm. 246, pag. 44. 7) DÜRKOPF und GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 685. 8) CANZONERI und SPICA, Gazz. chim. XV, pag. 1; Ber. 1885, Rf. pag. 331. 9) DENNSTEDT, Ber. 1890, pag. 2572. 10) LEUCKART, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 337.

Das v-Methyldihydroparvolin giebt mit Jodmethyl eine ölige Verbindung, welche in wässriger Lösung durch Kalihydrat in Heptamethyldihydropyridin(?), durch Chlorsilber in das salzsaure Salz derselben Base übergeführt wird.

Das Chlorhydrat erstarrt im Exsiccator zu einer festen Krystallmasse.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet goldgelbe, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 99·5—100·5°.

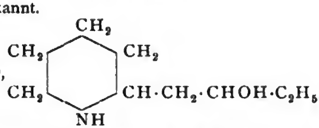
Tetrahydroparvoline, $C_9H_{17}N$.

Tetramethyltetrahydropyridin, Triacetonin, $C_9H_{17}N$, vergl. Bd. V, pag. 508.

Hexahydroparvoline (Parpevoline), $C_9H_{19}N$.

1. α-Butylpiperidin ist nicht bekannt.

α-Pipecolyläthylalkin, $C_9H_{19}NO$,



wird durch Reduction des entsprechenden Pyridinderivats nach der Ladenburg-schen Methode erhalten (4).

Das Alkin ist eine fast farblose, unter normalem Druck bei 242—243° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich ist. Die Base bildet keine krystallisirten Salze.

2. αγ-Diäthylpiperidin, $C_5H_8NH{<}\begin{smallmatrix}C_2H_5(\alpha)\\C_2H_5(\gamma)\end{smallmatrix}$, entsteht durch Reduction des αγ-Diäthylpyridins mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung (5).

Das αγ-Diäthylpiperidin ist eine sehr unangenehm riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 174—179° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8722 besitzt.

Das Chlorhydrat ist etwas zerfliesslich.

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Blättchen vom Schmp. 174° (aus Wasser)

3. γ-Aethyl-αα'-dimethylpiperidin, $C_5H_7NH{\equiv}\begin{smallmatrix}C_2H_5(\gamma)\\CH_3(\alpha)\\CH_3(\alpha')\end{smallmatrix}$, durch Reduction des symmetrischen Parvolins nach der Ladenburg'schen Methode erhalten, ist eine bei 165—167° unter 725 Millim. Druck siedende Flüssigkeit (6).

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Prismen.

Das Dichromat, $(C_9H_{19}N)_2H_2Cr_2O_7$, krystallisirt in langen, meist eigenthümlich verzweigten Prismen.

Mercuronitrat erzeugt einen braunschwarzen, Silbernitrat einen gelbbraunen Niederschlag.

4. α-Aethyl-ββ'-dimethylpiperidin, $C_5H_7NH{\equiv}\begin{smallmatrix}C_2H_5(\alpha)\\CH_3(\beta)\\CH_3(\beta')\end{smallmatrix}$, entsteht in geringer Menge neben der entsprechenden Pyridinbase beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak mit Propionaldehyd in Einschmelzröhren auf 210°, sowie in besserer Ausbeute bei der Reduction des α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridins nach der Ladenburg'schen Methode (7).

Das α-Aethyl-ββ'-dimethylpiperidin ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, bei 176—177° siedende Flüssigkeit von äusserst penetrantem, modrigem, an faules Heu erinnerndem Geruch; das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0·8628, bei 10° 0·8542, bei 20° 0·8474 bezogen auf Wasser von +4°. Die in Wasser schwer lösliche Base reagirt selbst in grosser Verdünnung noch stark alkalisch.

Das Chlor- und Jodhydrat sind zerfliesslich.

Platin-Goldchlorid, Pikrinsäure geben in verdünnten Lösungen keine, in concentrirten Lösungen ölige Fällungen.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HJ)_2CdJ_2$, fällt als schnell erstarrendes Oel; weisse, schwer lösliche Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 120—130°.

Das Nitrosamin ist ein Oel.

5. αβγβ'-Tetramethylpiperidin, $C_5H_6NH\begin{cases}CH_3(\alpha)\\CH_3(\beta)\\CH_3(\gamma)\\CH_3(\beta')\end{cases}$, wird durch Reduction des Tetramethyldihydropyridins nach der LADENBURG'schen Methode gewonnen (1).

Farblose, licht- und luftbeständige, bei 150—152° siedende Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch.

In der concentrirten Lösung des Chlorhydrats bewirkt Jodkalium-Jodwismuth eine harzige rothe Fällung, Jodkalium-Jodquecksilber einen öligen, langsam erstarrenden, lichtgelben Niederschlag, Kaliumdichromat eine aus gelben Oeltröpfchen bestehende, langsam erstarrende Fällung.

Das Goldsalz fällt als Oel; Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 117—119°.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in weissen Nadeln.

Das Jodmethylat, $C_9H_{18}N(CH_3)_2J$, bildet farblose, in Wasser leicht, in Aether nicht lösliche Prismen (aus absolutem Alkohol), die bei 262° unter Zersetzung schmelzen (1).

ν-Methyl-αβγβ'-Tetramethylpiperidin, $C_9H_{18}N \cdot CH_3$, wird aus dem Jodhydrat, welches neben dem oben beschriebenen Jodmethylat beim Zusammenbringen von αβγβ'-Tetramethylpiperidin und Jodmethyl entsteht, durch Kalihydrat abgeschieden. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduction des ν-Methyl-αβγβ'-tetramethyldihydropyridins nach dem LADENBURG'schen Verfahren (1, 2).

Das in reinem Zustande nicht bekannte ν-Methyl-αβγβ'-tetramethylpiperidin ist eine bei 160—175° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser schwer löslich ist.

Das Goldsalz ist ein Oel.

6. Tetramethylpiperidin(?), durch Reduction des Dihydrotriacetonamins mittelst 2 proc. Natriumamalgams in absolut-alkoholischer Lösung erhalten, ist eine bei 152° siedende Flüssigkeit (8).

Tetramethyloxypiperidin, Triacetonalkamin, $C_9H_{19}NO$, vergl. Bd. V, pag. 507.

Pseudotriacetonalkamin, $C_9H_{19}NO$ oder $(C_8H_{16}NO)_x$, vergl. Bd. V, pag. 508.

Jodtetramethylpiperidin, $C_9H_{18}JN$, vergl. Bd. V, pag. 508.

Anhang.

Ein Gemenge von isomeren Diäthylpiperidinen entsteht beim Ueberleiten von Piperidin und Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub. Base A ist ein völlig farbloses, bei 165—175° siedendes Oel von nicht unangenehmem, an Piperidin und Pfeffer erinnernden Geruch (9).

Das Chlorhydrat ist eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse.

Das Platinsalz bildet lebhaft roth gefärbte, derbe Krystallnadeln, die bei etwa 80—85° schmelzen und beim Liegen an der Luft wieder völlig zerfliessen.

Die Base giebt mit Pikrinsäure zwei verschiedene Pikrate von der Zusammensetzung $C_9H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$; das eine bildet lange, derbe, spiessige Nadeln vom Schmp. 89—90°, das andere kleinere, compakte Krystalle vom Schmp. 105—107°.

Base B ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bei 180—190° siedet.

Das Chlorhydrat ist zerfliesslich und giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid keine Fällung; mit Goldchlorid entsteht ein gelber, öliger, sich allmählich dunkler färbender Niederschlag.

Das Pikrat, $C_9H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt als Oel; lange, gelbe, bei 75—76° schmelzende Nadeln (aus Wasser).

Hydrirte Coridine.

Tetrahydrocoridine, $C_{10}H_{19}N$.

Tetrahydrocoridin entsteht neben einer isomeren Base und einem Tetrahydrocollidin beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Aceton (10).

Gelbes, sich allmählich bräunendes, bei 195—200° siedendes Oel von äusserst heftigem, betäubendem Geruch und stark alkalischen Eigenschaften.

Mit Kobaltchlorür entsteht ein grüner, mit Eisenchlorid ein brauner, mit Quecksilberchlorid ein weissgelber Niederschlag.

Tetrahydrocoridin, vergl. die isomere Base, ist ein gelbbraunes, bei 260 bis 270° siedendes, in Wasser fast unlösliches Oel von heftigem Geruch und stark basischen Eigenschaften (10).

Hexahydrocoridine (Coperidine), $C_{10}H_{21}N$.

γ-Propyl-αα'-dimethylpiperidin, symm. Propyllupetidin,

$$C_5H_7NH \begin{cases} C_3H_7(\gamma) \\ CH_3(\alpha) \\ CH_3(\alpha') \end{cases}$$

, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der Ladenburg'schen Methode erhalten, ist ein bei 178—183° unter 718·4 Millim. Druck siedendes Oel von nicht unangenehmem Geruch (6).

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet lanzetartige, sternförmig-gruppirte, orangefarbene Krystalle vom Schmp. 197°.

Rupebidine, $C_{11}H_{23}N$.

γ-Isobutyl-αα'-dimethylpiperidin, symm. Isobutyllupetidin,

$$C_5H_7NH \begin{cases} CH_2 \cdot CH(CH_3)_2(\gamma) \\ CH_3(\alpha) \\ CH_3(\alpha') \end{cases}$$

, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung gewonnen, ist eine entfernt piperidinartig riechende Flüssigkeit, welche unter 720 Millim. Druck bei 196 bis 198° siedet (6).

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{23}N \cdot HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen vom Schmp. 184°.

Das Bromhydrat, $C_{11}H_{23}N \cdot HBr$, krystallisirt in Prismen, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Das Platinsalz und das Dichromat sind ölig.

Hexyllupetidine, $C_{13}H_{27}N$.

γ-Hexyl-αα'-dimethylpiperidin, symm. Hexyllupetidin,

$$C_5H_7NH \begin{cases} C_6H_{13}(\gamma) \\ CH_3(\alpha) \\ CH_3(\alpha') \end{cases}$$

, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach dem Ladenburg'schen Verfahren erhalten, ist ein farbloses, unter 715 Millim. Druck bei 239—242° siedendes Oel von nicht unangenehmem, noch deutlich an Piperidin erinnernden Geruch (6).

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{27}N \cdot HCl$, bildet lange, weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen.

Das Platinsalz und das Dichromat sind ölig.

Eine verdünnt alkoholische Lösung der Hydrobase giebt mit Quecksilberchlorid eine dicke, weisse Fällung.

Anhang.

Paradiconiin, $C_{16}H_{27}N$, neben Paraconiin (Tetrahydrocollidin) durch mehrmonatliche Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (5–6 Vol.) auf Butylaldehyd (1 Vol.) bei 25—55° erhalten, ist eine bei 210° siedende Flüssigkeit welche schwächer als Paraconiin riecht und sich in kaltem Wasser mehr als in warmem löst; das spec. Gew. beträgt bei 15° 0·915. Die Base, welche in wässriger Lösung nur schwach alkalisch reagirt, vereinigt sich mit Jodalkylen (Jodäthyl) zu Ammoniumverbindungen.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind amorph.

Das Platinsalz ist amorph und löslich in Aether-Alkohol.

Phenylpiperidine.*)

Monophenylpiperidine, $C_{11}H_{15}N$.

γ-Phenylpiperidin, $C_5H_9(\overset{(\gamma)}{C_6H_5})NH$, durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase mittelst Natrium in absolut-alkoholischer Lösung gewonnen, ist eine starke, in Wasser fast unlösliche Base, welche frisch destillirt bei 57·5—58° schmilzt und unter 727 Millim. Druck bei 255—257° siedet; es zieht aus der Luft Kohlensäure an, wodurch der Schmp. erhöht wird. Mit Pikrinsäure entsteht im Gegensatz zu der Pyridinbase kein Niederschlag (1).

Das Chlorhydrat bildet Nadeln.

Das Platinsalz krystallisirt in orangefarbenen Blättern vom Schmp. 204—207°.

Diphenylpiperidine, $C_{17}H_{19}N$.

αα'-Diphenylpiperidin, $C_5H_8NH\left<\begin{matrix}C_6H_5(\alpha)\\C_6H_5(\alpha')\end{matrix}\right.$, entsteht neben einem, in feinen Nadeln krystallisirenden stickstoffhaltigen Körper vom Schmp. 310° durch Reduction des αα'-Diphenylpyridins mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung (2).

Das αα'-Diphenylpiperidin ist ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges, schwach basisch riechendes Oel, welches unter geringer Zersetzung bei höherer Temperatur destillirt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen, weissen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln; die wässrige Lösung giebt mit Gold- bezw. Platinchlorid gelbe, ölig ausfallende, aber bald erstarrende Doppelsalze.

Nitroso-αα'-diphenylpiperidin ist eine weisse, halbfeste, nicht krystallinische Masse.

α-Benzyl-δ-amidovaleriansäure, α-Benzylhomopiperidinsäure, $C_{12}H_{17}NO_2 = NH_2\cdot CH_2CH_2CH_2CH(C_7H_7)CO_2H$, aus dem γ-Phtalimidopropylbenzylmalonsäureester ähnlich wie die Homopiperidinsäure gewonnen, ist ein fein krystallisirtes, bei 195—196° unter Aufschäumen schmelzendes Pulver (aus Wasser), welches sich in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether gar nicht löst. Beim Erhitzen entsteht das Lactam, β-Benzylpiperidon (3).

Das Chlorhydrat krystallisirt.

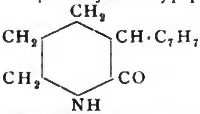
Das Goldsalz, $C_{12}H_{17}NO_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, bildet kleine, längliche, citronengelbe Prismen,

*) 1) BALLY, Ber. 1887, pag. 2590. 2) PAAL u. STRASSER, Ber. 1887, pag. 2765. 3) ASCHAN, Ber. 1890, pag. 3695.

welche bei 102—103° schmelzen und in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein in Wasser schwer lösliches, mikroskopisches Krystallpulver, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt.

β-Benzyl-α-oxypiperidin, β-Benzylpiperidon, $C_{12}H_{15}NO$,



, (vergl. α-Benzyl-δ-amidovaleriansäure), krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, ausserordentlich dünnen, bei 117—118° schmelzenden Blättchen, welche sich in kaltem Wasser nicht, in kochendem ziemlich leicht, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroïn lösen (3).

Das Pikrat, $C_{12}H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet kleine, glänzende, derbe Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind und bei 97° schmelzen.

Nitroso-β-benzyl-α-oxypiperidin, $C_{12}H_{14}ON \cdot NO$, aus β-Benzylpiperidon in schwefelsaurer Lösung und Kaliumnitrit, krystallisirt aus Alkohol in länglichen, bei 61·5—62·5° schmelzenden Prismen, welche in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Wasser nicht löslich sind. Durch Einwirkung von kalter Natronlauge entsteht unter Elimination des sämmtlichen Stickstoffs das Natriumsalz der α-Benzyl-δ-oxyvaleriansäure, welche durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser wahrscheinlich in α-Benzyl-δ-valerolacton übergeht.

Phenyllupetidine, $C_{13}H_{19}N$.

γ-Phenyl-αα'-dimethylpiperidin, symm. Phenyllupetidin,

$$C_5H_7HN \begin{cases} C_6H_5(\gamma) \\ CH_3(\alpha) \\ CH_3(\alpha') \end{cases}$$

, entsteht neben ι-Heptylbenzol(?) durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase nach der LADENBURG'schen Methode (1).

Das symmetrische Phenyllupetidin ist ein farbloses, bei 274° unter 731 Millim. Druck siedendes und bei —16° noch nicht erstarrendes Oel von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch.

Die Salze der hydrirten Base sind im Allgemeinen leichter löslich, als diejenigen des Phenyllutidins.

Das Chlorhydrat bildet Prismen.

Das Nitrat, $C_{13}H_{19}N \cdot HNO_3$, krystallisirt in Prismen vom Zersetzungsschmp. 210°.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet goldfarbene, in warmem Wasser leicht lösliche Blättchen, welche bei 237° schmelzen.

Das Dichromat ist ein krystallinischer Niederschlag.

Hydrobasen mit zwei Pyridinkernen.*)

Dihydrodipyridyle, $C_{10}H_{10}N_2$.

Dihydrodipyridyl, Dipyriden, Isodipyridin entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin (1, 2, 3).

---

*) 1) ANDERSON, Ann. chem. pharm. 154, pag. 274. 2) RAMSAY, Jahresber. 1878, pag. 440. 3) WEIDEL u. RUSSO, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 867. 4) CAHOURS u. ÉTARD, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 449; Compt. rend. 90, pag. 275 u. 1315; 92, pag 1079; Jahresber. 1880, pag. 951; 1881, pag. 928. 5) KRIPPENDORFF, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 153. 6) CAHOURS u. ÉTARD, Compt. rend. 90, pag. 740; Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 432. 7) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 1503. 8) RAMSAY, Phil. Mag. (5) 6, pag. 19; Jahresber. 1878, pag. 440. 9) PINNER u. WOLFENSTEIN, Ber. 1891, pag. 1373. 10) BLAU, Ber. 1891, pag. 326. 11) SKRAUP u. VORTMANN, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 596. 12) LIEBRECHT, Ber. 1885, pag. 2969; Ber. 1886, pag. 2587. 13) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 44. 14) HOFMANN, Ber. 1886, pag. 126. 15) ÉTARD, Compt. rend. 97, pag. 1218, Ber. 1884; Ref. pag. 26.

Darstellung vergl. γγ-Dipyridyl. Die nach Entfernung der krystallisirten Quecksilberdoppelsalze des γγ-Dipyridyls und des Isonicotins zurückbleibende Mutterlauge wird mit Wasser angerührt, das sich dadurch ausscheidende Harz abfiltrirt und darauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das erhaltene Chlorhydrat wird nach dem Einengen durch Kalihydrat zerlegt und die abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird die Rohbase in Wasser vertheilt, um die flüchtigen Bestandtheile durch Destillation mit Wasserdampf abtreiben zu können. Das Dipyriden wird der im Kolben zurückbleibenden Flüssigkeit durch Aether entzogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, Trocknen im Vacuum bei 100°, der Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen (3).

Das Isodipyridin ist eine farblose, dickliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die fast keinen Geruch, aber einen brennenden Geschmack besitzt und beim Erhitzen einen zu Husten reizenden Dampf entwickelt. Es wird bei —25° zähflüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 286—290° unter 735 Millim. Druck; es ist in Wasser, Alkohol etc. leicht löslich. Das Dipyriden bildet mit Säuren leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{10}N_2(2HCl)\cdot PtCl_4$, ist ein eigelber, in Wasser und Salzsäure fast unlöslicher, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Das Dihydrodipyridyl wird durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nur zum kleinsten Theile in Isonicotinsäure übergeführt, durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure nicht verändert.

Dimethyldipyridendiammoniumjodid, $C_{10}H_{10}N_2\cdot(CH_3J)_2$, ist ein in absolutem Alkohol und Aether nicht lösliches Pulver.

Isodipyridin entsteht bei der Destillation von Thiotetrapyridin mit fein vertheiltem Kupfer, beim Erhitzen von Nicotinselenhydrat, von Nicotin mit Selen, durch Oxydation von Nicotin in alkalischer Lösung mittelst rothem Blutlaugensalz (4).

Darstellung. Eine auf 60° erwärmte, alkalische Nicotinlösung (16 Grm. Nicotin, 3 Liter Wasser und 150 Grm. Kalihydrat) wird allmählich mit Ferricyankalium (131 Grm. $Fe(CN)_3 + 3KCN$ in 500 Grm. Wasser) versetzt, wobei darauf zu achten ist, dass eine neue Portion des Oxydationsmittels erst nach vollkommener Entfärbung der Reactionslösung eingetragen werden darf. Das Basengemisch wird mit Wasserdampf abgetrieben und dem wässrigen Destillat durch Aether entzogen. Die Trennung des Isodipyridins von nicht verändertem Ausgangsmaterial gelingt durch fractionirte Destillation oder durch Benutzung der Eigenschaft des Nicotins bezw. dessen Platinsalzes, in Wasser weit leichter löslich zu sein als das Isodipyridin bezw. dessen Platinsalz. Die Ausbeute beträgt 20% des angewendeten Nicotins (4).

Das Isodipyridin ist ein farbloses, bei längerem Stehen sich bräunendes, champignonähnlich riechendes Oel, welches bei —20° noch nicht erstarrt und bei 274—275° (uncorr.) siedet; es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser merklich, in Alkohol leicht löslich; das specifische Gewicht beträgt bei 13° 1·124. Silbernitrat bezw. Quecksilberchlorid erzeugen in einer Lösung der freien Base weisse Fällungen; durch Eisenchlorid wird erst nach einigem Kochen eine intensiv orangerothe Färbung hervorgebracht, Kupfersulfat bleibt ohne Einwirkung. Das Isodipyridin ist optisch inactiv.

Das Chlorhydrat ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der mit Bromwasser eine gelbe, mit Jodlösung eine braune Fällung liefert.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{10}N_2\cdot HCl)_2PtCl_2 + 2H_2O$, ist ein flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag; rothbraune Tafeln (aus Wasser von etwa + 70°); es wird durch längeres Kochen mit Wasser in ein unlösliches Salz verwandelt.

16) LELLMANN u. SCHWADERER, Ber. 1889, pag. 1318. 17) BLAU, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 383. 18) AHRENS, Ber. 1888, pag. 2929 u. Privatmittheilung. 19) LADENBURG, Ber. 1888, pag. 3101. 20) HEUSLER, Ann. chem. pharm. 260, pag. 227.

Das Quecksilbersalz, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, bildet weiche, gelblich glänzende Schuppen, die von kochendem Wasser wie das Platinsalz verändert werden; es ist in Wasser schwer löslich.

Das Ferricyanat, $(C_{10}H_{10}N_2)_2(HCN)_3Fe(CN)_3 + 2H_2O$, krystallisirt in blaugrünen, glänzenden Nadeln.

Anhang.

Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O = N{<}^{C_5H_3N}_{C_5H_3NOH}$ (?), wird durch Destillation von komenaminsaurem Ammonium unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom erhalten (5).

Zur weiteren Reinigung wird das Destillat in das Chlorhydrat übergeführt, welches nach Entfärbung mittelst Thierkohle durch Ammoniak in geringem Ueberschuss zerlegt wird. Das Oxykomazin scheidet sich als dicker, äusserst voluminöser, amorpher, hellbrauner Brei ab, welcher sich durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreien lässt; dieses Reinigungsverfahren wird noch zweimal wiederholt. Die Ausbeute beträgt 10·2 §

Das Oxykomazin krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, vierseitigen Prismen, welche gegen 360° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung in langen, glänzenden Prismen sublimiren. Es ist eine stark giftig wirkende, zweisäurige Base, welche in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist und mit Säuren gelbe, meist gut krystallisirende Salze bildet. Das Oxykomazin wird auch von kaustischen Alkalien, in denen es sich mit hellgelber Farbe und bläulicher Fluorescenz löst, besonders in der Wärme, in reichlicher Menge aufgenommen. Es wird weder von heisser, concentrirter Kalilauge noch von rauchender Salzsäure, bezw. Jodwasserstoffsäure bei 230° angegriffen. Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entsteht Amidooxypyridin und Piperidin, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht Komazinsäure.

Die Salze zeigen in verdünnter, wässriger Lösung eine schön hellgrüne, in sehr stark saurer Lösung eine prächtig azurblaue Fluorescenz.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_7N_3O \cdot 2HCl$, bildet hellgelbe, schiefe Prismen, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol nicht löslich sind und gegen 265° schmelzen.

Das Jodhydrat krystallisirt in zolllangen, gelben, seideglänzenden, sechsseitigen Nadeln; schwer löslich in kalter, rauchender Jodwasserstoffsäure.

Das Nitrat bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Rhomboëder.

Das Sulfat, $C_{10}H_7N_3O \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, sechsseitigen, verschobenen Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und wasserfrei gegen 295° schmelzen.

Das Platinsalz, $C_{10}H_7N_3O(2HCl)PtCl_4$, ist ein hellgelber, aus haarförmigen, verfilzten Nädelchen bestehender, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Kurze, hellgelbe, vierseitige Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser).

Das Goldsalz bildet lange, haarfeine, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (aus Wasser).

Das Silbersalz, $C_{10}H_6N_3OAg$, scheidet sich aus einer siedenden, ammoniakalischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung in schwefelgelben, mikroskopischen Prismen ab, welche in Wasser und in kalter Ammoniakflüssigkeit nicht löslich sind. Durch Auflösen in heisser Salpetersäure entsteht ein in büschligen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von Oxykomazin mit Silbernitrat (?).

Oxykomazin giebt mit Pikrinsäure, Zinnchlorür, Jodkalium-Jodwismuth schön krystallisirende Doppelverbindungen, in salzsaurer Lösung mit gelbem Blutlaugensalz einen dunkelgelben Niederschlag (mikroskopische, vierseitige Prismen, Zwillingkrystalle).

Die Constitution des Oxykomazins ist nicht bekannt. KRIPPENDORF fasst das Oxykomazin als ein Dipyridin auf, in welchem 3 Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom, das vierte Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{18}N_4S$, entsteht durch Erhitzen von Nicotin (1 Thl.)

mit Schwefel (6 Thle.) auf 150—155°, bis das Reactionsprodukt eine chromgrüne Farbe annimmt (6).

Das Thiotetrapyridin bildet schwefelgelbe, monokline (?) Prismen (aus Alkohol), welche bei 155° schmelzen, in Benzol und Aether nur wenig, in Wasser nicht löslich sind. Bei der Destillation mit feinvertheiltem Kupfer entsteht Isodipyridin, beim Erhitzen für sich entweicht Schwefelwasserstoff. Das Thiotetrapyridin wird durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Schwefelsäure und Nicotinsäure übergeführt.

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_4S \cdot 2HCl$, bildet feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $C_{20}H_{18}N_4S(2HCl)PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Das Quecksilbersalz, $C_{20}H_{18}N_4S \cdot HCl \cdot HgCl_2$, ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, der sich in heissem, salzsäurehaltigem Wasser löst.

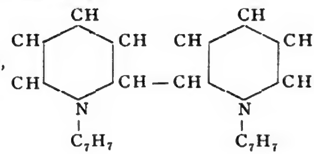
Alkylirte Dipyridine.

Homologe Dipyridine mit an die Stickstoffatome gebundenen, aliphatischen bezw. aromatischen Seitenketten erhielt HOFMANN (7) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrigen Lösungen der Methyl- etc. -pyridiniumjodide bezw. -chloride.

ν-Dimethyldipyridin bildet grosse, farblose, sich schnell zersetzende Krystalle.

ν-Diäthyl- und Diamyldipyridin sind flüssig.

ν-Dibenzyldipyridin, $C_{24}H_{24}N_2$,



bildet schöne, kaum gefärbte Nadeln.

Die genannten Dipyridinderivate werden durch Silbernitrat in die Ammoniumverbindungen zurückverwandelt, durch Erhitzen mit Salzsäure bei hoher Temperatur in humusartige Verbindungen übergeführt.

Dipicolin, $C_{12}H_{14}N_2$, durch 2tägiges Kochen von Picolin (4—8 Grm.) mit Natrium (1 Grm.) erhalten, ist ein blassgelbes, bei 310—320° siedendes Oel, welches in Wasser nicht löslich ist und sich mit Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischt; das spec. Gew. beträgt 1·12 (8).

Die Salze krystallisiren meistens nicht.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{14}N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein blassgelbes, in Wasser nicht lösliches Pulver.

Dipicolindiammoniumjodid, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$, ist ein gelbes Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast nicht löslich ist. Durch Schütteln mit Silberoxyd entsteht die entsprechende Ammoniumbase, welche auf Zusatz von Salzsäure in das Chlorid übergeht, dessen Platinsalz die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2(2CH_3Cl)PtCl_4$ besitzt (8).

Dipicolindiammoniumjodidhexajodid, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2(CH_3J)J_6$, wird durch Zusatz von starker, alkoholischer Jodlösung zu einer heissen, wässrigen, alkoholischen Dipicolindiammoniumjodidlösung erhalten (8).

Bromdipicolin. Das Bromhydrat, $C_{12}H_{13}BrN_2 \cdot 2HBr$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Dipicolin; lederfarbener Niederschlag (8).

Dilutidin, $C_{14}H_{18}N_2$ und Tetralutidin, $C_{28}H_{36}N_4$, entstehen durch Einwirkung von Natrium auf β-Lutidin (?) (10).

Die Platinsalze haben die Zusammensetzung, $C_{14}H_{18}N_2 \cdot 3HCl \cdot PtCl_4$ bezw. $C_{28}H_{36}N_4 \cdot HCl \cdot PtCl_4$.

Hexahydrodipyridyle, $C_{10}H_{14}N_2$.

Die Hexahydrobasen werden durch Reduction der entsprechenden Dipyridyle mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Die Stellungen, welche die eintretenden Wasserstoffatome in den Pyridinkernen inne haben, sind bislang nicht ermittelt.

Als ein Hexahydrodipyridyl wurde auch das Nicotin aufgefasst; durch die Arbeiten von Pinner und Wolfenstein (9), von Blau (10) ist die Richtigkeit dieser Annahme in Frage gestellt.

1. Hexahydro-ββ-dipyridyl, Nicotidin wird durch Reduction der entsprechenden Dipyridylbase mittelst Zinn und concentrirter Salzsäure erhalten (11). Das Nicotidin ist ein dickes, hellgelbes, licht- und luftbeständiges Oel, welches bei 287—289° (uncorr.) siedet und einen stark narkotischen, an Schierling erinnernden Geruch besitzt; es reagirt stark alkalisch, scheint stark giftig zu sein und Kohlensäure aus der Luft anzuziehen; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Das Chlorhydrat ist ein leicht lösliches, schwierig krystallisirbares Salz; Krystallnädelchen.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{14}N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein orangerother, krystallinischer Niederschlag.

Das Pikrat fällt als Oel; lichtgelbe Krystallkörner vom Schmp. 202—203°.

2. Hexahydro-γγ-dipyridyl, Isonicotin wird durch Reduction des entsprechenden Dipyridyls (25 Grm.) mittelst Zinn (45 Grm.) und concentrirter Salzsäure (500 Grm.) in der Wärme (40—50°) erhalten (3).

Das Isonicotin bildet im Wasserstoffstrom destillirt ein farbloses Oel, welches beim Abkühlen zu einer weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Es ist eine starke, wie Alkali auf die Haut ätzend wirkende Base, welche in reinem Zustande fast geruchlos ist, bei gelindem Erwärmen einen schwachen, an käufliches Opium erinnernden Geruch besitzt und beim Erhitzen einen stechenden Dampf verbreitet; das Hexahydro-γγ-dipyridyl schmilzt wasserfrei bei 78° und siedet weit über 260°; es schmeckt laugenhaft, kratzend, und zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an; es ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist zerfliesslich und löst sich leicht in Aether, Ligroïn, Benzol etc. Das Isonicotin liefert bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat Isonicotinsäure.

Die Salze des Hexahydro-γγ-dipyridyls krystallisiren nur schwierig und sind zerfliesslich.

Das Nitrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HNO_3$, bildet farblose, breite, anscheinend prismatische Nadeln, welche in Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{14}N_2(2HCl)PtCl_2 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden, lichtorangegelben Blättern.

Das Quecksilbersalz, $2C_{10}H_{14}N_2(4HCl)3HgCl_2$, bildet farblose, breite, monokline Blätter, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Hexahydro-γγ-dipyridyldiammoniumjodid, $C_{10}H_{14}N_2(2CH_3J)$, bildet lichtgelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; es wird durch Silberoxyd in wässriger Lösung in die Ammoniumbase übergeführt, welche beim Eindampfen unter Braunfärbung Zersetzung erleidet.

3. Nicotin, vergl. Bd. I, pag. 300.

Nachtrag. Das Nicotin wird durch Reduction mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in Dihydronicotin, mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung in das entsprechende Dipiperidyl (12) übergeführt; durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht Oxynicotin.

Oxynicotin(?), $C_{10}H_{12}N_2O$, bildet sich bei mehrwöchentlichem Stehen von Nicotin (5 Grm.) mit Wasserstoffsuperoxyd (2½ % und 125 Grm.) und etwas Platinschwamm und bleibt beim Eindunsten dieser Lösung im Vacuum bei 50—60°

als Syrup zurück. Derselbe wird in Alkohol aufgenommen und nach dem Filtriren die Lösung abermals im Vacuum eingedunstet (9).

Das Oxynicotin ist ein gelber, nach mehrtägigem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrender Syrup, welcher rasch an der Luft zerfliesst und einen schwachen, an Morcheln erinnernden Geruch besitzt; es reagirt sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{12}N_2O(2HCl)PtCl_4$, ist ein orangerothes, allmählich körnig-krystallinisch erstarrendes Oel, welches in Wasser schwer löslich ist.

Das Pikrat, $C_{10}H_{15}NO \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt als Oel; feine, anscheinend rhombische Nädelchen vom Schmp. 154—158° (aus heissem Wasser).

Anhang.

Tetrahydrodicollidin, $C_{16}H_{26}N_2$, entsteht neben Dihydrocollidin durch mehrstündiges Erhitzen von $\alpha\gamma\alpha'$-Trimethyldihydrodinicotinsäureester (13·5 Grm.) mit 25proc. Salzsäure (15 Cbcm.) auf 120—130°, mit besserer Ausbeute bei höherer Temperatur (13).

Das Tetrahydrocollidin ist eine bei 255—260° siedende Flüssigkeit von schwach alkalischem, beim Erwärmen mit Wasser äusserst stechendem Geruch; es ist eine schwache Base, welche die meisten Metalloxyde nicht aus ihren Salzen fällt; mit Zink-, Kobalt-, und Quecksilberoxydsalzen, sowie mit Bleinitrat entsteht ein schwacher Niederschlag; mit Kupfersulfat eine beim Erwärmen hellgrün werdende Fällung; bei anhaltendem Kochen reducirt es ammoniakalische Silberlösung.

Das Jodhydrat, $C_{16}H_{26}N_2 \cdot HJ$, ist nur schwierig zur Krystallisation zu bringen; in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich.

Das Platinsalz, $C_{16}H_{26}N_2(2HCl)PtCl_4$, ist ein langsam erstarrendes Oel.

Coniceïdin, $C_{16}H_{26}N_2$, wird durch 4—5stündiges Kochen von Oxyconiceïn mit alkoholischem Kali erhalten (14).

Das Coniceïdin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 55 bis 56° schmelzen und über 300° unter theilweiser Zersetzung destilliren; es ist eine zweisäurige Base, welche durch Wasser oder durch Kochen mit Alkohol unter Wasseraufnahme in sauerstoffhaltige Basen übergeht.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{26}N_2 \cdot HCl$, (bei 100°) bildet kleine, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Salzsäure leicht löslich sind. Die salzsaure Lösung trübt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung eines neutralen, aromatischen Oeles. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Das Platinsalz, $C_{16}H_{26}N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet fast unlösliche, sternförmig gruppirte Nadeln.

Octohydrodipyridyle, $C_{10}H_{16}N_2$.

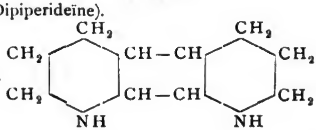
Dihydronicotin, entsteht bei 10stündigem Erhitzen von Nicotin (5 Grm.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (60 Grm.) und rothem Phosphor auf 260° (15).

Das Dihydronicotin ist eine in Wasser, Alkohol, Aether lösliche Flüssigkeit, welche bei 263—264° siedet und das spec. Gew. 0·993 besitzt; es ist optisch aktiv; das spec. Drehungsvermögen beträgt —15·4°.

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2(2HCl)PtCl_4 + H_2O$.

Dekahydrodipyridile, $C_{10}H_{18}N_2$, (Dipiperideïne).

1. Dipiperideïn, $C_{10}H_{18}N_2$,



, ent-

steht durch Einwirkung von 10proc. alkoholischer Kalilauge (560 Grm.) auf Chlorpiperidin (95 Grm.) bei Wasserbadtemperatur (16).

Das Dipiperideïn bildet weisse, durchscheinende Krystalle, welche bei 61° schmelzen und keinen constanten Siedepunkt (130—220°) besitzen; es löst sich in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform sehr leicht und bleibt nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel als Oel zurück. Die mit Wasserdampf nur wenig flüchtige Base besitzt, in grösseren Quantitäten eingeathmet, einen nicotinartigen Geruch, in bedeutender Verdünnung einen ausgesprochenen Spermageruch. Das Dipiperideïn wird durch Reduction mittelst Natriumamalgam oder besser mit Zinn und Salzsäure in Piperidin übergeführt. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Zinnchlorid einen gelatinösen Niederschlag, mit Sublimat eine weisse, schwere Fällung, mit Pikrinsäure eine ölige Abscheidung (vergl. Piperideïn, pag. 539).

Das Monochlorhydrat ist eine gelbe, amorphe, äusserst hygroskopische Masse.

Dipiperideïnkohlenstoffdisulfid, $C_{10}H_{18}N_2 \cdot CS_2$, bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 150° unter Gasentwicklung schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind. Das Additionsprodukt, welches von kalter, verdünnter Salzsäure nicht verändert wird, verwandelt sich beim Erhitzen mit Alkalien wieder in Dipiperideïn.

Dipiperidinthioharnstoff, $C_{17}H_{23}N_3S$, $C_{10}H_{16}\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown N \cdot CS \cdot NHC_6H_5\end{smallmatrix}$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 143—144° schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind; es spaltet beim Erhitzen mit Säuren Phenylsenföl, beim Schmelzen Anilin ab.

Diparanitrobenzylpiperideïn, $(C_5H_8N \cdot CH_2C_6H_4NO_2)_2$, bildet glänzende, rubinrothe Nadeln vom Schmp. 120·5 (aus Alkohol).

2. Isopiperideïn, $C_{10}H_{18}N_2$, durch Zersetzen von Benzoldiazopiperidin erhalten, ist voraussichtlich keine einheitliche Verbindung (20).

Dodekahydrodipyridyle, $C_{10}H_{20}N_2$, (Dipiperidyle).

1. αα-Dipiperidyl wird durch Reduction des entsprechenden Dipyridyls (10 Grm.) in amylalkoholischer Lösung (200 Cbcm.) mittelst Natrium (60 Grm.) erhalten; das überschüssige, nicht in Reaction tretende Metall bringt man durch langsames Zugeben von Amylalkohol in Lösung. Dieses Verfahren muss, um eine vollständige Hydrirung zu erzielen, 4—5 Mal wiederholt werden (17).

Das αα-Dipiperidyl ist eine bei 259° siedende Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde aus der Luft Kohlensäure anzieht und so hygroskopisch ist, dass es dem käuflichen Aetzkali Wasser entzieht. Es ist eine sehr starke Base, welche viele Metalle aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde fällt.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{20}N_2(2HCl)PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet tafel- oder nadelförmige Krystalle.

Dinitrosodipiperidyl, $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$, bildet hübsche Krystalle, welche bei 159° schmelzen und in Aether nicht leicht löslich sind.

Das Thiocarbamat entsteht durch Vereinigung der Hydrobase mit Schwefelkohlenstoff; es ist ein gelber, harziger, bei 92—93° unter Aufschäumen schmelzender Körper, der in Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich ist.

2. αβ-Dipiperidyl wird durch Reduction der entsprechenden Dipyridylbase in absolut äthyl- bezw. amylalkoholischer Lösung (3 Mal in äthyl-alkoholischer und eben so oft in amylalkoholischer Lösung) mittelst Natrium erhalten.

Das αβ-Dipiperidyl ist eine fast farblose, hygroskopische Krystallmasse, welche bei etwa 30° schmilzt und bei 268—270° (corr.) siedet.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; ebenso verhält sich

das Platinsalz; das Goldsalz bildet in Wasser nicht leicht lösliche Krystalle, welche bei 202° schmelzen; das Thiocarbamat ist eine gut krystallisirende Verbindung.

3. γγ-Dipiperidyl wird durch Reduction des γγ-Dipyridyls nach der LADENBURG'schen Methode erhalten; es bildet durchsichtige, bei 160° (?) schmelzende Nadeln, welche von Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden; es ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig und zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an (18).

Das Platinsalz, $C_{10}H_{20}N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet in Wasser schwer lösliche Blättchen.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{20}N_2(2HCl)2AuCl_3$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich sind und bei höherer Temperatur sich allmählich zersetzen.

Das Quecksilbersalz bildet sternförmig vereinigte leichte Blättchen, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 226° unter Schwärzung schmelzen.

Das Pikrat bildet beiderseits zugespitze Nadeln, welche sich beim Erhitzen schwärzen und bei 257° unter Gasentwicklung zersetzen.

Dinitrosodipiperidyl, $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$, bildet strohgelbe Nadeln (aus Wasser, kleine Krystalle (aus Alkohol), die bei 141—143° schmelzen und in Chloroform leicht löslich sind.

4. Dipiperidyl (?) aus Nicotin (vergl. BLAU, Ber. 1891, pag. 326), entsteht durch Reduction von Nicotin nach dem LADENBURG'schen Verfahren (12).

Das entstehende Alkoholat wird durch Wasser zersetzt, der Alkohol und unverändertes Nicotin abdestillirt; dem Rückstande werden die basischen Bestandtheile durch Aether entzogen und in dieser Lösung durch Kalihydrat getrocknet; Ausbeute 50—60 %.

Das Dipiperidyl ist eine farblose, ölige, bei 250—252° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Piperidin erinnernden Geruch; es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist eine stark alkalisch reagirende, mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtige, zweisäurige Base, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht und das spec. Gew. 0·9561 bezogen auf Wasser von +4° besitzt; es wird bei —20° noch nicht fest und erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer amorphen Masse.

Die einfachen Salze sind in Wasser leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Das Chlorhydrat ist zerfliesslich.

Das Perjodid, $C_{10}H_{20}N_2(2HJ)2J_2$, aus Dipiperidyl und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet braune Nadeln, welche beim Stehen an der Luft Jod abgeben.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{20}N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche, dunkelrothe, warzenförmige Gebilde oder gut ausgebildete, kleine Prismen, welche bei 202—203° schmelzen und sich unter Aufschäumen bei 218° zersetzen.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{20}N_2(2HCl)2AuCl_3$, ist das schwer löslichste Salz des Dipiperidyls; gelbe, flache Blättchen vom Schmp. 131—132°.

Das Quecksilbersalz, $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 5HgCl_2$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, kleine Täfelchen.

Quecksilberchlorid giebt mit dem Dipiperidyl bezw. dessen Chlorhydrat je nach der Concentration der Lösungen verschieden zusammengesetzte Doppelsalze.

Das Thiocarbamat ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; gelbe, leicht verharzende Verbindung.

Dinitrosodipiperidyl, $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$, ist ein klares Oel, welches sich in Aether und Benzol nur schwer und nicht vollständig löst.

Diacetyldipiperidyl, $C_{10}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$, entsteht durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 170°; ölige, gelbgefärbte, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit vom Siedepunkt 400—410°.

Dimethyldipiperidyl, $C_{10}H_{18}N_2(CH_3)_2$, wird neben Trimethyldipiperidyl durch Behandeln des Dipiperidyljodmethyladditionsprodukts in wässriger Lösung mit Silberoxyd erhalten und aus der filtrirten Lösung durch Destillation abgeschieden.

Zur Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial wird das Basengemisch in das Quecksilbersalz übergeführt und aus diesem das Di- bezw. Trimethyldipiperidyl in der üblichen Weise regenerirt. Die Trennung dieser Basen gründet sich auf die Löslichkeit des Dimethyldipiperidyls in kaltem Wasser (12).

Das Dimethyldipiperidyl ist ein ziemlich leicht flüssiges, bei 230—235° siedendes Oel, welches sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist; es besitzt einen schwachen, nicht an Dipiperidyl erinnernden Geruch.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich und können kaum zur Krystallisation gebracht werden.

Das Quecksilbersalz, $C_{10}H_{18}N_2(CH_3)_2(2HCl)2HgCl_2$, ist ein flockiger, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag; kleine, undeutliche Krystalle (auf Zusatz von Alkohol).

Das Platinsalz des Dimethyldipiperidylammoniumchlorids, $C_{10}H_{20}N_2(CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet kleine, dunkelrothe, in Wasser mässig lösliche Krystalle.

Trimethyldipiperidyl, $C_{10}H_{17}N_2(CH_3)_3$, (Darstellung vergl. Dimethyldipiperidyl) ist ein gelb gefärbtes, bei 205—212° siedendes Oel von widerlichem, an Trimethylamin erinnernden Geruch; es ist in Wasser nicht löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Die Salze sind sehr leicht löslich und krystallisiren nicht.

Das Platinsalz des Trimethylammoniumchlorids, $C_{10}H_{19}N_2(CH_3)_3Cl_2 \cdot PtCl_4$, ist gelbroth und in Wasser sehr leicht löslich.

Anhang.

Dipipecolinmethan, $C_{13}H_{26}N_2$, wird durch Reduction der entsprechenden Pyridinbase in absolut alkoholischer Lösung mittelst Natrium erhalten (19)

Das Alkoholat wird durch Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und die Base dem Rückstande durch Aether entzogen.

Das Dipipecolinmethan bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 52 bis 54° schmilzt, bei 195° unter 26 Millim. Druck siedet und sich leicht in Benzol, Aether, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser löst; es ist eine starke, zweisäurige Base, welche einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch besitzt.

Die Salze sind meist ölig.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$, ist eine weisse, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse. Nadeln.

Dinitrosodipipecolinmethan ist ein in Aether löslicher Syrup.

Tetramethyldipipecolylmethanjodid, $C_{13}H_{24}(CH_3)_2N_2 \cdot 2CH_3J$, entsteht neben Dimethylpipecolinmethan beim Erwärmen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird dem mit Alkali versetzten Rückstande die tertiäre Base, das Dimethylpipecolinmethan, durch Aether entzogen, während das Ammoniumjodid ungelöst bleibt; letzteres wird in Chloroform aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus Alkohol umkrystallisirt (19).

Das Tetramethyldipipecolylmethanjodid bildet reine, weisse, in Wasser leicht lösliche, aber nicht hygroskopische Krystalle.

Dimethyldipipecolinmethan, vergl. Tetramethyldipipecolylmethanjodid.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{24}N(CH_3)_2(2HCl)2AuCl_3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser) vom Zersetzungsschmp. 170—171°.

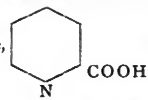
Pyridincarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren werden entweder durch Oxydation von Pyridinbasen bezw. von Pyridinderivaten (Chinolin, Alkaloïde vergl. pag. 454) mittelst Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. oder auf synthetischem Wege (vergl. pag. 452

u. 453) erhalten. Dieselben sind wohlcharakterisirte, krystallinische Verbindungen, welche sich durch Abbau (Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, Destillation der Kaliumsalze mit Kalk, Erhitzen der Säuren mit Eisessig etc.) in Pyridin oder dessen Homologe überführen lassen. Im Allgemeinen gilt als Regel, dass bei vorsichtigem Erhitzen für sich bezw. mit Eisessig die Polycarbonsäuren zunächst das in α-Stellung substituirte Carboxyl abspalten. Die genannte Gruppe lässt sich in den meisten Fällen schon durch Eisenvitriol nachweisen, indem dieses Reagenz eine Gelb-Rothfärbung der Säure bewirkt (SKRAUP). In der Einleitung (vergl. pag. 448 u. 449) ist bereits darauf hingewiesen, wie nur mit Hilfe der Pyridincarbonsäuren eine Ortsbestimmung im Pyridinkern möglich geworden ist.

Die Pyridincarbonsäuren lassen sich nach der bekannten LADENBURG'schen Methode in die entsprechenden Piperidinsäuren überführen.

I. Pyridincarbonsäuren mit einer Seitenkette, C_5H_4NCOOH.*)

1. **Picolinsäure, α-Pyridinmonocarbonsäure,** , wurde neben Nicotinsäure zuerst von WEIDEL (1) durch Oxydation von sogen. Thieröl-picolin (Gemenge von α- und β-Picolin) mittelst Kaliumpermanganat erhalten. OST (2) erhielt bei der Oxydation des sogen. Steinkohlentheerpicolins ein Gemenge der drei Pyridinmonocarbonsäuren, GOLDSCHMIDT und CONSTAM (3) isolirten aus dem Oxydationsprodukt desselben Basengemisches α- und γ-Pyridinmonocarbonsäure. Die Picolinsäure entsteht ferner durch Oxydation von synthetisch gewonnenem α-Methylpyridin (4), α-Vinylpyridin (5), α-Aethylpyridin (6), α-Allylpyridin (7), α-Isopropylpyridin (8), α-Propylpyridin (Conyrin) (9), α-Phenylpyridin (10) und Coniin (11). Die Picolinsäure wird in geringen Mengen noch durch mehrstündiges Erhitzen von Dipicolinsäure mit Eisessig auf 160° (12), sowie durch dreitägiges Erhitzen von Mono- bezw. Dichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf 155—160° erhalten (2, 13).

*) 1) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 1992; vergl. WEIDEL, Monatsh. f. Chem. 1890, pag. 501. 2) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 257; Ber. 1883, pag. 1373; vergl. LADENBURG, Ann. 247, pag. 1. Anmerk. 3) GOLDSCHMIDT u. CONSTAM, Ber. 1883, pag. 2979. 4) LANGE, Ber. 1885, pag. 3439. 5) LADENBURG, Ber. 1887, pag. 1644. 6) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2961; Ann. chem. pharm. 247, pag. 17. 7) LADENBURG, Ber. 1886, pag. 2579; Ann. chem. pharm. 247, pag. 26. 8) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 25. 9) HOFMANN, Ber. 1884, pag. 828. 10) SKRAUP u. COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 477. 11) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1880, pag. 2316. 12) HANTZSCH, Ber. 1885, pag. 1748; vergl. EPSTEIN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 1. 13) SEYFFERTH, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 241; Ber. 1886, Rf. pag. 706. 14) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 37. 15) BELLMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 1; Ber. 1884, Rf. pag. 106. 16) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 57. 17) Ber. 1884, Rf., pag. 169. 18) OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 379. 19) REIBSTEIN, Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 290; Ber. 1881, pag. 2692. 20) HOW, Jahresber. 1855, pag. 495. 21) MENNEL, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 176; Ber. 1885, Rf. pag. 561. 22) BISCHOFF Ber. 1889, pag. 386. 23) ZINKE, Ber. 1890, pag. 1334. 24) LADENBURG, Ber. 1891. pag. 640. 25) BERNTHSEN u. METTEGANG, Ber. 1887, pag. 1208. 26) HUBER, Ann. chem. pharm. 141 pag. 271; Ber. 1870, pag. 849. 27) WEIDEL, Ann. 165, pag. 328. 28) LAIBLIN, Ber. 1877, pag. 2136; Ann. chem. pharm. 196, pag. 134. 29) LAIBLIN, Bull. soc. chim. 34, pag. 151. 30) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 2004. 31) ZANNONI, Ann. di chim. 1882, pag. 13; Ber. 1882, pag. 528. 32) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1879, pag. 1480. 33) OECHSNER DE CONINCK, Compt.

Da die Gewinnung der Pyridincarbonsäuren mit vollständig oxydirten Seitenketten aus den Pyridinbasen in fast allen Fällen auf die gleiche Weise geschieht, so soll hier das Darstellungs- und Abscheidungsverfahren der Picolinsäure kurz beschrieben werden.

Darstellung. Reines α-Picolin, das sich aus dem käuflichen Picolin mit Hülfe des Quecksilberdoppelsalzes leicht isoliren lässt, wird in kleinen Portionen in eine siedende 4proc. Kaliumpermanganatlösung eingetragen, welche das Oxydationsmittel in der aus der Gleichung

$$C_5H_4NCH_3 + 2KMnO_4 = C_5H_4NCOOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

sich ergebenden Menge enthält (ein kleiner Ueberschuss von Kaliumpermanganat ist zu empfehlen). Sollte ein grösserer Antheil der Base sich der Oxydation entzogen haben, so lässt sich dieser durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewinnen; ein etwaiger Ueberschuss von Kaliumpermanganat wird am besten durch Erwärmen mit Alkohol entfernt. Nachdem die das Kaliumsalz der gebildeten Pyridincarbonsäure enthaltende Lösung von dem Braunstein abfiltrirt ist, wird dieser wiederholt mit Wasser ausgekocht, was besonders sorgfältig zu geschehen hat, wenn ein Gemenge von Pyridincarbonsäuren entstanden sein kann (Weidel). Das Filtrat wird nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volumen eingedampft, aus dem sich die grösste Menge des in Lösung befindlichen Kaliumsulfats auf Zusatz von Alkohol abscheiden lässt. Nach dem Verdunsten des Alkohols kann aus dem Filtrate die Säure durch Kochen mit concentrirter Kupferacetatlösung oder durch Fällen mit Silbernitrat als Kupfer- bezw. Silbersalz abgeschieden und aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigemacht werden.

Die Kalisalze einer Anzahl Pyridincarbonsäuren sind in Alkohol nicht gerade leicht löslich auf welche Eigenschaft beim Ausfällen des Kaliumsulfats mittelst Alkohol gebührend Rücksicht zu nehmen ist. (Die sich etwa im Niederschlage befindlichen Säuren sind durch die obengenannten Reagentien mit Leichtigkeit nachzuweisen.) Einige Pyridincarbonsäuren halten mit grosser Hartnäckigkeit einen Theil des Kalis zurück; in solchen Fällen empfiehlt es sich, die Säure in das in Wasser meist unlösliche, amorphe Silbersalz überzuführen, dieses nach vielfachem Decantiren mit heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Filtrat durch Kochen mit Kupferacetatlösung in das meist krystallinische und deshalb gut auswaschbare Kupfersalz zu verwandeln, aus welchem sich die Säure auf dem üblichen Wege abscheiden lässt. Geringe organische Verunreinigungen lassen sich durch Kochen mit wenig Thierkohle entfernen.

Die Picolinsäure bildet ein Aggregat von weissen, feinen, anscheinend prismatischen Nadeln, welche bei 134·5—136° (Weidel), 136° (Ost), 136—137°

rend. 92, pag. 413; Jahresber. 1881, pag. 1020; Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 100; Jahresber. 1884, pag. 652. 34) Weidel u. Hazura, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 783. 35) Cahours u. Étard, Compt. rend. 92, pag. 1079; Ber. 1881, pag. 1415. 36) Oechnser de Coninck, Compt. rend. 108, pag. 58 u. 809; Ber. 1889, Rf. pag 265 u. 400. 37) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 108, pag. 813; Ber. 1889, Rf. pag. 400. 38) Skraup u. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 595; Ber. 1883, pag. 2531. 39) Cahours u. Étard, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 449; Jahresber. 1880, pag. 951. 40) Sraup u. Cobenzl, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 436; Ber. 1883, pag. 2307. 41) Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1879, pag. 748, Anmerk.; Ber. 1880, pag. 65; Ann. chem. pharm. 207, pag. 219; Ber. 1883, pag. 425. 42) Claus und Collischonn, Ber. 1886, pag. 2763. 43) Skraup, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 139. 44) Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1880, pag. 64. 45) Oechsner de Coninck, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 433; Bull. soc. chim. 42, pag. 100. 46) Weidel u. Herzig, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 16; 1885, pag. 976; Ber. 1886, Rf. pag. 144. 47) Dürkopf u. Schlaugk, Ber. 1888, pag. 295. 48) Hantzsch u. Weiss, Ber. 1886, pag. 287. 49) Jahns, Ber. 1887, pag. 2840. 50) Fischer, Ber. 1882, pag. 63. 51) v. Pechmann u. Welsh, Ber. 1884, pag. 2384. 52) Ladenburg, Privatmittheilung. 53) Hantzsch, Ber. 1886, pag. 31. 54) Jahns, Ber. 1885, pag. 2518 55) Laiblin, Ann. chem. pharm. 196, pag. 129. 56) Roser, Ann. chem. pharm. 234, pag. 116. 57) Srpek, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 701. 58) v. Pechmann. Ber. 1884, pag. 2398. 59) Königs u. Geigy, Ber. 1884, pag. 589. 60) Königs u. Feer, Ber. 1885, pag. 2399. 61) Weidel u. Strache, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 295; Ber. 1886, Rf. pag. 756.

LADENBURG) schmelzen und alsdann in schönen, stark glänzenden Nadeln sublimiren. Sie besitzt einen faden, sauren, hinterher etwas bitteren Geschmack und ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast nicht löslich; die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig oder Bleizucker keinen Niederschlag, mit Eisenvitriol eine schwachgelbe Färbung. Die Picolinsäure zerfällt bei der Destillation ihres Kalksalzes mit überschüssigem Aetzkalk in Kohlensäure und Pyridin, welches durch Spuren von ANDERSON's Dipyridin verunreinigt ist; mit noch besserem Erfolge wird diese Zersetzung durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirtem, alkoholischem Aetzkali im Einschmelzrohr auf 240° erreicht (WEIDEL).

Die Picolinsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α-Picolin, Ammoniak und in eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, deren Platinsalz die Zusammensetzung und Eigenschaften des Piperidinplatinchlorids besitzt; durch Einwirkung von Zink und Essigsäure geht die Picolinsäure ziemlich vollständig in Dipicolin, durch 4 stündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (5 Mol.) und etwas Oxychlorid im Einschmelzrohr in gechlorte Picoline über (13).

Die Picolincolinsäure und ebenso die Nicotin- bezw. Isonicotinsäure werden durch Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + H_2 + 3H_2O = C_6H_{10}O_5 + NH_2$$

in stickstofffreie, zweibasische, gesättigte Oxysäuren übergeführt, welche sich von den verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren die OH-Gruppe zu einer der Carboxylgruppen in der δ-Stellung besitzen, spalten sie Wasser ab und gehen zum Theil in Lactonsäuren über, so dass das Reactionsprodukt aus einem Gemisch der Oxysäure und der entsprechenden Lactonsäure besteht. Aus der Picolinsäure entsteht bei dieser Behandlung δ-Oxy-n-Adipinsäure, welche durch Einwirkung von Jodphosphor in η-Adipinsäure übergeht (1).

Salze der Picolinsäure.

Das Kalium- bezw. Natriumsalz ist eine in kleinen Schuppen und Nadeln krystallisirende, äusserst zerfliessliche Verbindung.

Das Ammoniumsalz, $C_5H_4NCOONH_4$, bildet grosse, farblose, glasglänzende, trikline Krystalltafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und sich schon unter 100° theilweise verflüchtigen.

Das Baryumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Ba + H_2O$, welches durch Eintragen von Baryumcarbonat in eine siedende, wässrige Picolinsäurelösung erhalten wird, scheidet sich beim Ab-

62) GOLDSCHMIDT u. CONSTAM, Ber. 1883, pag. 2980. 63) OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim. 42, pag. 100. 64) LANGE, Ber. 1885, pag. 3440. 65) LADENBURG, Ann. chem. pharm. 247, pag. 1. 66) LADENBURG, Ber. 1883, pag. 2061; 1885, pag. 2964. 67) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend. 98, pag. 285; Ber. 1884, Rf. pag. 110. 68) LADENBURG u. SCHRADER, Ber. 1884, pag. 1122. 69) LADERBURG, Ber. 1884, pag. 772; 1885, pag. 1587. 70) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1520. 71) WEIDEL u. RUSSO, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 864 u. 873; Ber. 1883, pag. 424. 72) WEIDEL u. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 28 u. 41. 73) BÖTTINGER, Ber. 1881, pag. 68. 74) LADENBURG u. ROTH, Ber 1885, pag. 917. 75) HOOGEWERFF und VAN DORP, Ber. 1870, pag. 748 u. 1287; 1880, pag. 64; Ann. chem. pharm. 204, pag. 117; 207, pap. 226. 76) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 804 77) SKRAUP, Sitzungsber. d. k. k. Akad. der Wissenschaften, Wien 1879, Juliheft; Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 184; Ber. 1879, pag. 2332. 78) FÜRTH, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 422 u. 428. 79) VOIGT, Ann. chem. pharm. 228, pag. 48. 80) BEHRMANN u. HOFMANN, Ber. 1884, pag. 2681. 81) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 918 Anmerk. 82) RUHEMANN, Ber. 1887, pag. 799 u. 3367. 83) LIEBERMANN u. KÜHLING. Ber. 1891, pag. 407. 84) WENDLER, Privatmittheilung.

dampfen des Filtrats vom kohlensauren Baryum in mikroskopischen, sandigen, harten Krystallprismen ab, welche in Wasser schwer löslich sind.

Das Calciumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, wie das Baryumsalz gewonnen, bildet feine, weisse, schwach seideglänzende, zu Büscheln verwachsene Nadeln, welche einmal auskrystallisirt, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ein Salz mit anderem Wassergehalt wird durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium erhalten; grosse, an der Luft in wenigen Augenblicken verwitternde, anscheinend prismatische Krystalle.

Das Magnesiumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Mg + 2H_2O$, wie das Baryumsalz gewonnen, krystallisirt beim Eindampfen in glänzenden, harten Prismen aus.

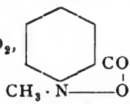
Das Cadmiumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Cd$, bildet kleine, weisse, glänzende Krystalltäfelchen von zuckerartigem Geschmack.

Das Kupfersalz, $(C_5H_4NCOO)_2Cu$, wird entweder durch Absättigen einer kochendheissen Säurelösung mit kohlensaurem Kupfer oder durch Umsetzung eines picolinsauren Salzes mit einer concentrirten Kupferacetatlösung erhalten; lichtblau violette, metallisch glänzende Nadeln.

Das Silbersalz ist ein schleimiger Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5H_4NCOOH \cdot HCl$, scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Picolinsäure in concentrirter Salzsäure (1:1) im Vacuum in grossen, farblosen, stark glänzenden, prismatischen Krystallen ab, die aus der Mutterlauge genommen, in kurzer Zeit opak werden.

Das Platinsalz, $(C_5H_4NCOOH \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet grosse, glänzende, orangerothe, schiefprismatische Krystalle, welche sich beim Umkrystallisiren stets in der Form von Blättchen abscheiden.

Picolinsäuremethylbetaïn, $C_7H_7NO_2$, 

(?), wird durch Digeriren von picolinsaurem Natrium mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur erhalten; die dem Nicotinsäuremethylbetaïn ähnlichen Krystalle sind sehr zerfliesslich

Das Platinsalz, $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist krystallwasserhaltig.

Halogen- und Oxyderivate der Picolinsäure.

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClNCOOH + H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Dichlorpyridincarbonsäure mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 150° und scheidet sich nach Entfernung des Jods und nach dem Eindampfen zur Trockne auf Zusatz von Wasser ab (2).

Die Monochlorpicolinsäure bildet schiefwinklige, zugespitzte, verästelte Nadeln oder Prismen, welche in Aether ziemlich, in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Sie sublimirt schon bei 100° und schmilzt bei 168°; sie wird, mit Ammoniak neutralisirt, durch Baryum-, Calcium-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze gefällt. Die Monochlorpicolinsäure verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Das Baryumsalz, $(C_5H_3ClNCOO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Blättchen (aus viel heissem Wasser).

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClNCOOH$, wird neben Monochloroxypicolinsäure durch einstündiges Kochen von Chlorpicolinen (aus Picolinsäure und Phosphorpentachlorid) mit 80proc. Schwefelsäure erhalten; die gechlorten Säuren scheiden sich beim Eintragen in kaltes Wasser als lockere, weisse, krystallinische Masse ab und lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform (es löst sich nur die Monochlorpicolinsäure) von einander trennen (13).

Die Monochlorpicolinsäure (rein nur durch Zersetzung des wiederholt umkrystallisirten Calciumsalzes mittelst Salzsäure erhalten), bildet farblose, verästelte Nädelchen oder Prismen, welche bei 180° unter Zersetzung schmelzen; sie ist in Aether ziemlich, in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in kaltem

Wasser schwer löslich; sie entwickelt beim Erhitzen mit Aetzkalk Pyridingeruch und giebt mit Eisenchlorid eine schwache, rothgelbe Färbung. Die Monochlorpicolinsäure ist eine starke Säure, welche sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren verbindet.

Das Calciumsalz, $(C_5H_3ClNCOO)_2Ca + H_2O$, durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat erhalten, bildet farblose, gut ausgebildete Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Das Baryumsalz ist in seinen Eigenschaften dem Calciumsalze ähnlich; warzenförmige Aggregate (aus Wasser).

Das Silbersalz fällt in voluminösen Flocken; concentrisch gruppirte Nädelchen (aus Wasser).

Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2NCOOH + H_2O$, entsteht neben Mono- und Dichloroxypicolinsäure durch einstündiges Kochen eines Gemenges von Penta- und Hexachlorpicolin (vergl. sogen. Monochlor-β-oxypicolinsäure) mit 80proc. Schwefelsäure; die gechlorten Säuren scheiden sich beim Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser als weisse Krystallmasse ab, aus der sich nach dem Trocknen die Dichlorpicolinsäure durch heisses Chloroform ausziehen lässt (2).

Die Dichlorpicolinsäure bildet feine, weisse Nadeln, welche sich schon bei 100° beträchtlich verflüchtigen und bei 180° unter Zersetzung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in Alkohol, in heissem Wasser oder Chloroform leicht löslich; sie ist mit Wasserdampf spurenweise flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Dichlorpicolinäure wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure in Tetrahydromonochlorpicolinsäure, mittelst Jodwasserstoffsäure in Picolinsäure, mittelst Natriumamalgam unter Entwicklung von Ammoniak in eine stickstofffreie Säure übergeführt; brauner nicht krystallisirbarer Syrup, in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Die Dichlorpicolinsäure ist eine starke Säure, welche sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren verbindet.

Das Kaliumsalz, $C_5H_2Cl_2NCOOK$, scheidet sich in stumpfwinkligen Dreiecken oder Trapezen ab.

Das Natriumsalz, $C_5H_2Cl_2NCOONa$, bildet trapezförmige Blättchen und Spiesse, welche in Wasser nicht ganz leicht löslich sind.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in rechtwinkligen, übereinandergeschobenen Tafeln; das Baryum- und Calciumsalz sind in Wasser nicht löslich.

Monochloroxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH$, (die Darstellung ist bei der Monochlorpicolinsäure SEYFFERTH's beschrieben), bildet voluminöse, verfilzte, seideglänzende Nadeln oder blättrig gruppirte Nädelchen, welche bei 315° noch nicht schmelzen, wohl aber unter theilweiser Schwärzung in langen, concentrisch gruppirten Nadeln sublimiren; sie ist in Aether und Chloroform nicht, in kaltem Wasser schwer, in Eisessig, Alkohol und in heissem Wasser leichter löslich. Mit Aetzkalk erhitzt entwickelt sie einen pyridinartigen Geruch, mit Eisenchlorid entsteht eine gelbrothe, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende Färbung. Die Stellung der Hydroxylgruppe ist nicht bekannt (3).

Sogen. Monochlor-β-oxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH + H_2O$, in der Litteratur, dem Vorschlage BELLMANN's entsprechend, unter dem Namen »Monochlor-γ-oxypicolinsäure«*) bekannt, entsteht neben Penta- und Hexa-

*) Da aber diese von BELLMANN gewählte Bezeichnung einer weiter unten zu beschreibenden Monochloroxypicolinsäure zukommt, so hielt Verfasser sich zu dieser Aenderung der Nomenklatur berechtigt.

chlorpicolin durch Erhitzen von Komenaminsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (5 Mol.) auf 220—275°. Die Trennung von dem nicht veränderten Ausgangsmaterial geschieht durch die Ammoniumsalze, die Reinigung durch Ueberführung in das Calciumsalz (15).

Diese Monochloroxypicolinsäure bildet kleine, farblose, zugespitzte Nadeln, welche bei 224° unter Zersetzung schmelzen und nicht flüchtig sind; sie ist in kaltem Wasser, in Aether, Benzol und Chloroform sehr schwer, in siedendem Wasser oder Alkohol etwas leichter löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig rothen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Reagenzes mit schwach gelbrother Farbe löst. Die sogen. Monochlor-β-oxypicolinsäure wird durch Reduction mittelst Zinn- und Salzsäure in β-Oxypicolinsäure übergeführt.

Sie verbindet sich sowohl mit Basen als auch Mineralsäuren zu Salzen.

Das Ammoniumsalz krystallisirt nicht gut.

Das Calciumsalz, $[C_5H_2Cl(OH)NCOO]_2Ca + 2(?)H_2O$, bildet weisse, federförmig vereinigte, sehr weiche Krystallnadeln, welche an der Luft rasch verwittern und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das basische Salz, $2\left(C_5H_2ClN{<}{}^{O}_{COO}{>}Ca\right) + H_2O$, ist ein gelblich weisses, selbst in heissem Wasser schwer lösliches Pulver.

Das Silbersalz fällt als weisser, voluminöser, gallertartiger, beim Umrühren pulverförmig werdender Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH \cdot HCl$, bildet feine, spitze, durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Monochlor-γ-oxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH + H_2O$, wurde früher als Monochlor-β-oxypicolinsäure bezeichnet (vergl. sogen. Monochlor-β-oxypicolinsäure und γ-Oxypicolinsäure). Darstellung und Abscheidung siehe Dichlor- und Dichlor-(α?)-oxypicolinsäure.

Die Monochlor-γ-oxypicolinsäure krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln, welche bei etwa 257° unter Zersetzung schmelzen und stark sauer reagiren; sie ist nicht flüchtig und giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwach gelbrothe Färbung. Durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und Eisessig entsteht γ-Oxypicolinsäure (2).

Das Calciumsalz, $[C_5H_2Cl(OH)NCOO]_2Ca + 4H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, rhombische, fast rechtwinklige, harte Tafeln.

Dichlor-(α?)-oxypicolinsäure, $C_5HCl_2(OH)NCOOH + H_2O$, Darstellung siehe Dichlorpicolinsäure. Die Trennung der nach dem Kochen mit Chloroform ungelöst gebliebenen Monochlor-γ-oxypicolinsäure und Dichlor-(α?)-oxypicolinsäure gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze (siehe diese) in Wasser (2).

Die Dichlor-(α?)-oxypicolinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, sehr voluminösen, verfilzten Nadeln oder in kleinen, harten Prismen, welche bei etwa 282° unter Zersetzung schmelzen. Sie wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in (α?)-Oxypicolinsäure, durch Reduction mittelst Natriumamalgam in alkalischer Lösung in einen in Alkohol löslichen Syrup übergeführt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht eine schwache, gelbrothe Färbung.

Die Salze sind meist löslich.

Das Calciumsalz, $[C_5HCl_2(OH)NCOO]_2Ca$, bildet feine, weiche, in kaltem wie heissem Wasser schwer lösliche Sterne.

Von den der Theorie nach möglichen vier isomeren Monooxypicolinsäuren sind drei bekannt, welche als α-, β-, γ-Säure unterschieden werden.

sog. (α?)-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(\overset{\gamma}{O}H)NCOOH + H_2O$, wird durch Erhitzen von Dichlor-(α?)-oxypicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf 200—210° erhalten (2).

Die (α?)-Oxypicolinsäure bildet lange Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, seltener kurze, wasserfreie Nädelchen vom Schmp. 267°, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Sie giebt mit Eisenoxydsalzen die Färbung einer concentrirten Eisenchloridlösung, ist nicht flüchtig und besitzt die Eigenschaften einer starken, einbasischen Oxysäure. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur (über 220°) entsteht unter Abspaltung von Ammoniak eine andere (wasserstoffreichere ?) Säure.

Die (α?) Oxypicolinsäure bildet sowohl mit Basen als auch Säuren Salze.

Das basische Kaliumsalz, $C_5H_3N\begin{cases}COOK\\OK\end{cases} + H_2O$, scheidet sich aus der Lösung der Säure in concentrirter Kalilauge auf Zusatz von Aether-Alkohol in Nadelbüscheln ab.

Das Baryumsalz, $[C_5H_3(OH)NCOO]_2Ba + H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, stumpfwinklig zugespitzte Säulen und Nadeln (aus Wasser).

Das Calciumsalz, $[C_5H_3(OH)NCOO]_2Ca$, krystallisirt in kurzen Prismen oder rhomboïdischen Tafeln.

Das Silbersalz bildet Warzen (aus heissem Wasser), das Kupfersalz ist schwer löslich.

Das Chlorhydrat, durch Auflösen der Säure in concentrirter Salzsäure erhalten, bildet schleimige Nadeln, welche durch Wasser in die Componenten zerlegt werden.

sogen. (β)-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(\overset{\gamma}{O}H)NCOOH + H_2O$, von Bellmann zur Unterscheidung von der sogen. (α- und β?)-Oxypicolinsäure als γ-Oxypicolinsäure bezeichnet, wird durch Reduction der Chlor-(β?)-oxypicolinsäure (Bellmann's Chlor-γ-oxypicolinsäure) mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. (Die Gründe, welche diese Aenderung der Nomenklatur nothwendig erscheinen liessen, sind bei der »sogen. Chlor-(β?)-oxypicolinsäure« angeführt).

Diese Oxysäure krystallisirt in kleinen, farblosen, rhombischen Pyramiden, welche in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter, in Aether nicht löslich sind und unter theilweiser Zersetzung bei 258° schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung, mit Silbernitrat ein weisser, voluminöser Niederschlag; Bleiacetat und Kupfersulfat erzeugen ebenfalls Fällungen (15).

Das Baryumsalz, $[C_5H_3(OH)NCOO]_2Ba$, bildet mikroskopische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen.

Das Calciumsalz, $[C_5H_3(OH)NCOO]_2Ca + 4H_2O$, bildet weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

γ-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(OH)NCOOH + H_2O$, von Ost als β-Oxypicolinsäure bezeichnet (vergl. sogen. (β)-Oxypicolinsäure), entsteht durch Erhitzen von Monochlor-γ-oxypicolinsäure (Ost's sogen. Monochlor-β-oxypicolinsäure) mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (2), durch gelindes Erwärmen von Komansäure, $C_5H_3O_2COOH$, mit concentrirtem Ammoniak (16, 17), sowie durch Reduction der Oximidokomansäure, $C_5H_3O(NOH)COOH$, mittelst Zinn und Salzsäure (18).

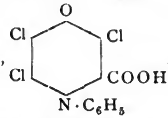
Die γ-Oxypicolinsäure bildet rechtwinklige, bei etwa 250° schmelzende Blättchen, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind; sie ist nicht flüchtig und giebt mit Eisenoxydsalzen eine gelbrothe Färbung. Die γ-Oxysäure zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und γ-Oxypyridin.

Das Baryumsalz, $[C_5H_3(OH)NCOO]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Tafeln.

Das Chlorhydrat bildet dicke Prismen (aus concentrirter Salzsäure).

Aethyl-γ-oxypicolinsäure, $C_5H_3ON(C_2H_5)COOH + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Einwirkung von Aethylamin auf Komansäure erhalten (Ost); in Wasser leicht lösliche, glänzende, wasserhelle Prismen. Sie zerfällt beim Erhitzen auf 160° in Kohlensäure und in ein in der Kälte erstarrendes, neutral reagirendes Oel, wahrscheinlich ν-Aethyl-γ-oxypyridin (18) (vergl. pag. 476).

ν-Phenyl-γ-oxy-ββ'α'-trichlorpicolinsäure, Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure, $C_{12}H_6Cl_3NO_3$,



, durch Einwirkung von Alkali auf Anilidopentachlorchinon erhalten, ist eine wohl characterisirte Säure, welche beim Erhitzen für sich (auf 245°) oder mit Wasser auf 150°, sowie beim Kochen mit Essigsäure und mit Alkohol unter Abspaltung von Kohlensäure in eine indifferente Verbindung, $C_{11}Cl_6Cl_3NO$, übergeht. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht

ν-Phenyldioxydichlorpicolinsäure, $C_5Cl_2(OH)ON(C_6H_5)COOH$ (α). Dieselbe schmilzt unter Zersetzung bei 206° und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die bei 143° schmelzende Acetylverbindung des Phenyldichloroxypyridons (23).

Dioxypicolinsäure, Komenaminsäure, $C_5H_2(OH)_2NCOOH + 2H_2O$. Das Ammoniumsalz entsteht nach Ost durch Kochen von Mekonsäure mit Ammoniak, durch Erhitzen von Komensäure mit wässrigem Ammoniak, durch Erhitzen von saurem komensaurem Ammoniak auf 199° (2, 16), sowie nach Reibstein (19) durch Erhitzen von Bromkomensäure mit Ammoniak auf 150°.

Zur Darstellung zerlegt man das Ammoniumsalz, welches am vortheilhaftesten durch 1—2 tägiges Kochen von Komensäure mit wässrigem Ammoniak erhalten wird, mit Salzsäure (2).

Die Dioxypicolinsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Tafeln, welche in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser leichter löslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette, purpurrothe Färbung, mit ammoniakalischem Chlorbaryum eine weisse, nach langem Stehen sich grünlich färbende Fällung und nicht wie bei der Oxykomenaminsäure eine blaue Färbung. Die Dioxypicolinsäure verhält sich wie eine einbasische Säure, welche in starken Mineralsäuren sich löst und gegen Basen sehr beständig ist. Sie wird durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 250° in Pyrokomenaminsäure (Dioxypyridin), durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in gechlorte Pyridinderivate, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in Oxykomenaminsäure (Trioxypicolinsäure) übergeführt (Ost).

Das Ammoniumsalz (Darstellung s. oben) verwandelt sich bei der Destillation in Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$, (vergl. pag. 599).

Das neutrale Baryumsalz, $[C_5H_2(OH)_2NCOO]_2Ba + H_2O$, bildet Prismen.

Das basische Salz, $C_5H_3ON\left(\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right)Ba + H_2O$, ist ein weisses Pulver.

Komenaminsäureäthylester, $C_5H_2(OH)_2NCOOC_2H_5 + H_2O$, wird als Chlorhydrat durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Komenamin-

säurelösung erhalten und aus diesem durch Silberoxyd oder Ammoniak abgeschieden (20).

Derselbe bildet farblose, neutral reagirende, bei 205° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Mineralsäuren leicht löslich sind. Der Ester zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol und komensaures Ammoniak.

Das Chlorhydrat, $C_5H_2(OH)_2NCOOC_2H_5 \cdot HCl$, bildet strahlige, seideglänzende Nadeln, das Jodhydrat gelbe Nadeln.

Monoacetylkomenaminsäureäthylester, $C_5H_2N\begin{pmatrix} OH \\ OC_2H_3O \\ COOC_2H_5 \end{pmatrix}$, wird durch Erwärmen des Esters mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten; voluminöse, ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 152° (16).

Diacetylkomenaminsäureäthylester, $C_5H_2N\begin{pmatrix} (OC_2H_3O)_2 \\ COOC_2H_5 \end{pmatrix}$, wird durch längeres Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen auf höhere Temperaturen erhalten. Die in Wasser leicht lösliche Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 38° (Ost).

Beide Acetylverbindungen spalten schon in der Kälte in Berührung mit Wasser oder Alkohol Essigsäure ab, was sich an der alsbald auftretenden, intensiven, violetten Eisenreaction zu erkennen giebt; die Acetylverbindungen selbst geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Dibenzoylkomenaminsäureäthylester, $C_5H_2N\begin{pmatrix} (OC_7H_5O)_2 \\ COOC_2H_5 \end{pmatrix}$, wird durch Kochen des Komenaminsäureesters mit Benzoylchlorid (2 Mol.) unter Zusatz von Chloroform erhalten; Prismen vom Schmp. 101—102° (Ost).

ν-Aethyldioxypicolinsäure, Aethylkomenaminsäure, $C_5H(OH)_2N(C_2H_5)COOH + H_2O$, wird durch Erhitzen von Komensäure, Aethylamin und Wasser in Einschmelzröhren erhalten und durch Ueberführung in das Bleisalz gereinigt (18, 21).

Die Säure bildet grosse, farblose, an der Luft allmählich verwitternde Prismen, welche bei 210° schmelzen und unter Abspaltung von Kohlensäure in Aethylpyromekonaminsäure, $C_7H_9NO_2$, übergehen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Silbernitrat, Baryumchlorid und Bleiacetat keine Fällung; sie reducirt in ammoniakalischer Lösung Silberoxyd.

Das basische Bleisalz, $C_8H_7NO_4Pb + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln.

Aethylkomenaminsäureäthylester, $C_{10}H_{13}NO_4 + H_2O$, wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats durch Natronlauge abgeschieden; farblose Nadeln vom Schmp. 114—115° (aus Wasser) (Mennel).

Das dem Ester entsprechende Chlorhydrat, $(C_{10}H_{13}NO_4)_2HCl$, wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in, die Säure suspendirt haltenden Alkohol gewonnen; dasselbe bildet farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

ν-Phenyldioxypicolinsäure, Phenylkomenaminsäure, $C_5H(OH)_2N(C_6H_5)COOH + H_2O$, wird durch Kochen von Komensäure in wässriger Lösung mit Anilin (2 Mol.) am Rückflusskühler erhalten; in Wasser ziemlich leicht lösliche Tetraëder. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (21).

Dioxypicolinsäure, Oximidokomansäure, $C_5H_2(OH)_2NCOOH$, entsteht beim Erwärmen von Komansäure (10 Grm.), Hydroxylaminchlorhydrat (6 Grm.), Natriumcarbonat (4½ Grm.) und Wasser (100 Grm.).

Sie krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen, gezackten, gelblich gefärbten Nadeln und Prismen, welche gegen 200° unter Gasentwickelung sich zersetzen.

αγ-Dioxy-β-nitropicolin- bezw. nicotinsäure, $C_5H(OH)_2(NO_2)NCOOH$, bildet sich beim Eindampfen von Nitrodioxychinolin in salpetersaurer Lösung (22).

αγβ'-Trioxypicolinsäure, Oxykomenaminsäure, $C_5H(OH)_3NCOOH + H_2O$, bildet sich bei der Oxydation von Komenaminsäure mittelst Kaliumpermanganat, sowie beim Erhitzen von Oxykomensäure, $C_5H(OH)_2O_2COOH$, mit wässrigem Ammoniak auf 150—160° (2, 19).

Die Oxykomenaminsäure bildet kleine, farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht eine indigoblaue, mit ammoniakalischem Chlorbaryum eine kornblumblaue Färbung; Natronlauge erzeugt eine blaugrüne Fluorescenz. In der alkoholichen Lösung der Trioxypicolinsäure ruft alkoholisches Kali einen blauen Niederschlag hervor, der sich in Wasser farblos löst. Die Oxykomenaminsäure ist eine einbasische Säure, welche beim Erhitzen über 150° in Kohlensäure und Pyromekazonsäure (Trioxypyridin) zerfällt; sie löst sich leicht in Mineralsäuren, geht mit diesen aber keine Verbindungen ein. Die Gründe, welche für diese Constitution der Oxykomenaminsäure sprechen, sind bei dem αγβ'-Trioxypyridin angeführt (vergl. pag. 405).

Bromoxykomenaminsäure, $C_5Br(OH)_3NCOOH + 2H_2O$, wird durch Einwirkung von Brom auf Komenamin- oder besser Oxykomenaminsäure erhalten; haarfeine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, mit ammoniakalischem Chlorbaryum einen anfangs farblosen, bei Luftzutritt sich rasch blaugrün färbenden Niederschlag (2).

Das Baryumsalz bildet farblose, luftbeständige, in Wasser schwer lösliche Wärzchen.

αγβ'-Trioxypicolinsäurechinon, Azoncarbonsäure, $C_5HNO_2\begin{matrix}OH\\ \\COOH\end{matrix} + 2H_2O$, durch Oxydation von Oxykomenaminsäure mittelst Salpetersäure erhalten, bildet orangerothe Täfelchen (aus lauwarmem Wasser oder Eisessig), welche in Wasser und warmem Alkohol leicht, in Eisessig etwas schwerer, in Aether nicht löslich sind. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine blaue Färbung, wohl aber auf Zusatz von schwefliger Säure, welche das Chinon zu Oxykomenaminsäure reducirt (Ost).

Anhangsweise sei hier noch erwähnt die

Monochlorkyaminsäure, $C_8H_8ClNO_4 + H_2O$, entsteht in geringer Menge neben Monochlor- (β?) -oxypicolinsäure und Penta- bezw. Hexachlorpicolin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure (15).

Die Monochlorkyaminsäure bildet weisse, seideglänzende, sehr weiche Blattchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich sind und bei 186° schmelzen. Die wässrige Lösung reagirt fast neutral und giebt mit Eisenchlorid zuerst eine violette Färbung, welche aber sofort in ein tiefdunkles Blau übergeht. Ueber die Constitution dieser Säure, welche einbasisch zu sein scheint, ist nichts näheres bekannt.

Das Baryumsalz, $(C_8H_7ClNO_4)_2Ba + 8H_2O$, bildet kleine weisse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, zugespitzte Prismen, welche bei längerem Liegen an der Luft sich schwach roth färben und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $C_8H_7ClNO_4Ag$, fällt als voluminöse, gallertartige, durch Rühren pulverförmig werdende Masse, welche sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

β-Benzoylpicolinsäure, $C_5H_3N\begin{matrix}\diagup COC_6H_5(\beta)\\ \diagdown COOH(\alpha)\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid; in Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmp. 147°; die Benzoylpicolinsäure spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und bildet Phenylpyridylketon, welches bei der Oxydation in Nicotinsäure übergeht (25).

Tetrahydromonochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClNCOOH$, scheidet sich aus dem entsprechenden Chlorhydrat auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in rechtwinkligen, glänzenden Blättchen ab, welche in Wasser leicht löslich sind und nach vorhergehender Schwärzung bei 265—270° schmelzen; sie besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften und Reaction (2).

Das Chlorhydrat, $C_6H_8ClNO_2 \cdot HCl$, entsteht durch Reduction der Dichlorpicolinsäure mittelst Zinn und Salzsäure in der Wärme und scheidet sich aus der entzinnten Flüssigkeit in schiefwinkligen, leicht löslichen Tafeln und Prismen ab.

Das Kupfersalz bildet blaue Prismenbündel, welche in Wasser unlöslich sind und sich beim Kochen schwärzen.

Pipecolinsäure, α-Piperidincarbonsäure, $C_5H_{10}NCOOH(\alpha)$, entsteht neben Picolinsäure durch 3tägiges Erhitzen von Mono- und Dichlorpicolinsäure mit rauchender, wässriger Jodwasserstoffsäure oder mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 155—169°, sowie neben wenig Monochlorpicolin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor auf die obengenannten, gechlorten Picolinsäuren (2) oder besser durch Reduction von Picolinsäure nach dem LADENBURG'schen Verfahren (24).

Isolirung. Nach dem Zersetzen des Natriumäthylats durch Salzsäure lässt sich dem zur Trockne eingedampften Reactionsproducte das Chlorhydrat der Pipecolinsäure durch absoluten Alkohol entziehen. Die freie Säure erhält man aus dem Sulfat durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt.

Die Pipecolinsäure bildet kleine, weisse, bei 259° schmelzende Krystalle (aus Alkohol), welche in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich sind; sie reagirt sauer und bildet ein schön blaues, leicht lösliches Kupfersalz.

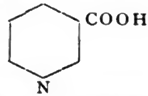
Das Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus wenig Wasser oder aus ganz verdünnter Salzsäure in Warzen vom Schmp. 264° (LADENBURG).

Das Platinsalz, $(C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, orange- bis braunrothe, monosymmetrische Prismen, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und bei 184° schmelzen.

Das Goldsalz ist leicht löslich und wird beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung reducirt (LADENBURG).

Das Chlorhydrat des Pipecolinmethylesters, $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$, entsteht durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure. Dasselbe bildet feine, weisse Nädelchen, welche bei 191° unter stürmischer Zersetzung schmelzen und in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind; das Chlorhydrat giebt ein leicht lösliches Goldsalz; das entsprechende Platinsalz, $(C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in schön ausgebildeten Prismen (LADENBURG).

Das Nitrosamin, $C_5H_9N(NO)CO_2CH_3$, ist ein nicht erstarrendes Oel.

2. Nicotinsäure, β-Methylpyridincarbonsäure, 

,

nannte HUBER (26) eine Säure, welche er aus dem Nicotin durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten hatte; er hielt dieselbe für eine Amidosäure. WEIDEL (27), welcher diesen Versuch wiederholte, wandte als Oxydationsmittel Salpetersäure an und ermittelte für die so gewonnene Säure die empirische Formel $C_{10}H_8N_2O_3$. LAIBLIN (28), welcher das genannte Alkaloïd mit Kaliumpermanganat oxydirte, sprach die Nicotinsäure als eine Pyridinmonocarbonsäure an und stellte ihre Zusammensetzung fest. Dieselbe Säure bildet sich bei der Oxydation des Dibromnicotins mittelst Kaliumpermanganatlösung (29).

Die Nicotinsäure ist ferner das Oxydationsprodukt aller in β-Stellung monosubstituirten Pyridinbasen; sie entsteht daher bei der Oxydation von β-Picolin (2, 30, 31), β-Aethylpyridin (aus Brucin und Cinchonin) (32, 33, 34), β-Propylpyridin [aus Nicotin (35) und Fischfleisch (36)] und Dihydrocollidin (?) (37) mittelst Kaliumpermanganatlösung. Sie bildet sich ferner bei der Oxydation des Metadipyridyls (38), Phenylpyridylketons (25), Thiotetrapyridins (39), β-Phenylpyridins und der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure (40).

Wie es die Theorie verlangt, gehen durch Erhitzen für sich oder mit Eisessig vier Pyridindicarbonsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure in Nicotinsäure über, nämlich die Chinolinsäure (2, 41, 42, 43), die Cinchomeronsäure (44, 45) (neben Isonicotinsäure), die Isocinchomeronsäure (46, 47) und die Dinicotinsäure (48).

Endlich sei noch erwähnt, dass das Trigonellin (Nicotinsäuremethylbetaïn) beim Erhitzen mit Salzsäure in Nicotinsäure und Chlormethyl zerfällt (49).

Synthetisch entsteht die Nicotinsäure durch Verseifung des β-Cyanpyridins mittelst concentrirter Salzsäure (50), sowie durch Reduction von Chlornicotinsäure (aus α-Oxynicotinsäure) mittelst Zinn und Salzsäure (51).

Grössere Mengen von Nicotinsäure werden durch Oxydation von Nicotin mit Kaliumpermanganat oder durch Erhitzen von Chinolinsäure für sich auf 150 bis 160° (Hoogewerff und van Dorp s. oben) bezw. mit Salzsäure auf 180° (Ost s. oben) oder besser durch Oxydation von synthetisch gewonnenem β-Picolin (52) erhalten.

Die Nicotinsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen in weissen, vollständig matten Nadeln, aus verdünnten in weissen, kugeligen Aggregaten, welche sublimiren und in reinem Zustande bei 225—227° (Laiblin, Hoogewerff und van Dorp) und 228—229° (Weidel) schmelzen; kleine Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt um 30—40° (Weidel). Die β-Pyridinmonocarbonsäure ist in Aether fast gar nicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser oder in Alkohol leicht löslich; sie zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bezw. Salzsäure oder bei der Destillation ihres Kalksalzes in Kohlensäure und Pyridin. Durch Erhitzen mit Bromwasser auf 120° wird die Nicotinsäure in Pyridinbromhydrat und Bromoform, durch Reduction mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung in die entsprechende Hexahydrosäure, durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung in δ-Oxy-α-methylglutarsäure (vergl. pag. 668) übergeführt) (1). Die Nicotinsäure verbindet sich sowohl mit Basen als auch Säuren zu Salzen.

Das Kaliumsalz, C_5H_4NCOOK, wird aus der concentrirten, alkoholischen Lösung in weissen, an der Luft zerfliesslichen Blättchen gefällt (Laiblin).

Das Ammoniumsalz bildet kleine, matte Nadeln; das Magnesiumsalz prismatische Nadeln.

Das Calciumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Ca + 5H_2O$, scheidet sich bei langsamem Verdunsten in sehr grossen, messbaren Krystallen oder Krystallcomplexen ab, welche erst nach längerer Zeit zu verwittern beginnen (Laiblin).

Das Silbersalz, $C_5H_4NCOOAg$, bildet lange, verfilzte, nahezu licht- und luftbeständige Nadeln (aus Wasser) (Laiblin).

Das Kupfersalz ist ein blaugrüner bis hellblauer (Jahns), ziemlich schwerer, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der in Wasser nicht löslich ist (Weidel).

Das Chlorhydrat, $C_5H_4NCOOH \cdot HCl$, krystallisirt bei langsamem Verdunsten in glänzenden, schief prismatischen Prismen (Weidel, Laiblin).

Das Bromhydrat, $C_5H_4NCOOH \cdot HBr$, bildet gekrümmte, zu Rosetten vereinigte Tafeln.

Das Nitrat, $C_5H_4NCOOH \cdot HNO_3 + H_2O$, scheidet sich in farblosen Blättern oder kurzen Prismen ab.

Das Sulfat wird aus der mässig concentrirten, schwefelsauren Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt; es ist in Wasser leicht löslich.

Das Platinsalz, $(C_5H_4NCOOH \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet grosse, orangerothe, schiefprismatische Krystalle (LAIBLIN).

Das Goldsalz, $(C_5H_4NCOOH \cdot HCl)_2AuCl_3$, krystallisirt in kleinen, gelben Blättchen oder langen, breiten Nadeln vom Schmp. 207° (LAIBLIN, JAHNS).

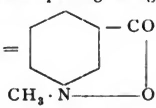
Nicotinsäureäthylester wird aus dem entsprechenden Chlorhydrat (aus salzsaurem Nicotinsäurechlorid und Alkohol) durch Natronlauge freigemacht; stark riechendes Oel (LAIBLIN).

Nicotinsäuremethylestermethyljodid entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von nicotinsaurem Kalium mit Jodmethyl auf 150° (53).

Nicotinsäuremethylestermethylchlorid, $C_5H_4NCOOCH_3 \cdot CH_3Cl$, wird aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten (53).

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $(C_5H_4NCOOCH_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4 + (H_2O)$.

Silberoxyd verwandelt das genannte Chlorid in das Ammoniumhydrat des Nicotinsäureesters, welches augenblicklich unter Wasserabspaltung übergeht in

Nicotinsäuremethylbetaïn, $C_7H_7NO_2 + H_2O =$  (53).

Dasselbe ist identisch mit dem Trigonellin, welches JAHNS aus dem Bockshornsamen (von *Trigonella faenum graecum*) isolirt hat (49, 54).

Zu diesem Zweck werden die gepulverten Samen mit 70proc. Weingeist ausgezogen und aus der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Lösung die Hauptverunreinigungen durch Soda und Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird nach Entfernung des überschüssigen Bleis bis zur dünnen Syrupsdicke eingedampft und alsdann zur Beseitigung der sehr störenden, eiweisartigen Stoffe wiederholt mit starkem Alkohol ausgeschüttelt. Das Trigonellin, sowie das dasselbe begleitende Cholin werden durch Jodkalium-Jodwismuth und Schwefelsäure niedergeschlagen und aus diesen Doppelverbindungen durch Soda freigemacht. Aus dem mit Schwefelsäure genau neutralisirten Filtrate scheidet sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid nur das Cholin-Quecksilberjodid ab und erst beim Ansäuern der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure fällt das entsprechende Trigonellinsalz; die Isolirung der reinen Base erfolgt in der bekannten Weise. Die Ausbeute beträgt etwa 0·13 % (JAHNS).

Das Nicotinsäuremethylbetaïn bildet lange, farblose Prismen oder glänzende Nadeln (aus Alkohol) von schwach salzigem Geschmack, welche an der Luft zerfliessen, in Wasser sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether, Chloroform und Benzol nicht löslich sind; es schmilzt krystallwasserhaltig gegen 130°, bräunt sich wasserfrei gegen 200° und schmilzt bei 218° unter Aufschäumen. Die Lösungen reagiren neutral; in der wässrigen Lösung erzeugt Jodwismuth und verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure eine reichliche Fällung; in der angesäuerten Lösung entsteht auf Zusatz von Jodkalium ein krystallinischer, dunkelgefärbter Niederschlag, auf Zusatz von Jodkaliumquecksilberjodid ein zu Nadeln erstarrendes Oel; Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure rufen keine Fällungen hervor. Bromwasser erzeugt in der concentrirten Lösung der freien Base oder ihrer Salze einen orangegelben, bald wieder verschwindenden Niederschlag (JAHNS).

Das Trigonellin zerfällt beim Digiriren mit Barytwasser auf 120° in Methyl-

amin und wenig Pyridin (HANTZSCH, JAHNS), beim eintägigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 260—270° in Nicotinsäure und Chlormethyl (JAHNS).

Die Salze reagiren sauer.

Das Chlorhydrat, $C_7H_7NO_2 \cdot HCl$, bildet flache, luftbeständige Säulen oder Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind (JAHNS).

Das Nitrat bildet Blättchen, das Sulfat Nadeln; sie verhalten sich wie das Chlorhydrat.

Das Platinsalz, $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in derben, wasserfreien Prismen, welche in Alkohol kaum löslich sind (HANTZSCH, JAHNS); das Salz $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, wurde nur von HANTZSCH beobachtet.

Das Goldsalz, $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wird durch Zusatz von überschüssigem Goldchlorid zum Chlorhydrat und Umkrystallisiren des Niederschlages aus verdünnter Salzsäure in vierseitigen Blättchen oder flachen Prismen vom Schmp. 198° erhalten (JAHNS).

Das Goldsalz, $(C_7H_7NO_2)_4 3HCl \cdot 3AuCl_3$, entsteht auf Zusatz von überschüssigem Goldchlorid zu der heissen, schwach angesäuerten Alkaloïdlösung, sowie beim Umkrystallisiren des zuerst beschriebenen Salzes aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser; feine, bei 186° schmelzende Nadeln (JAHNS).

Nicotinsäurechloridchlorhydrat, $C_5H_4NCOCl \cdot HCl$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf nicotinsaures Kalium unter Luftabschluss erhalten; leicht zerfliessliche Nadeln (55).

Nicotinsäuremethyljodid bildet sich beim Erhitzen von Nicotinsäure oder Chinolinsäure mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° (56).

Halogen- und Oxyderivate der Nicotinsäure.

α'-Chlornicotinsäure, $C_5H_3\overset{\alpha}{(Cl)}N \cdot COOH\,(\beta)$, entsteht durch Digeriren von mit Phosphoroxychlorid angefeuchteter α'-Oxynicotinsäure mit Phosphorpentachlorid bei 120—130° und scheidet sich beim Eintragen des Reactionsproduktes in Eiswasser als voluminöse Krystallmasse ab (51).

Die α-Chlornicotinsäure bildet glänzende, in allen üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blättchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und bei 199° unter Zersetzung schmelzen; sie wird von concentrirter Salzsäure leicht aufgenommen und daraus auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat, besonders beim Erwärmen, einen blassgrünen Niederschlag. Die α'-Chlornicotinsäure wird durch Zinn und Salzsäure zu Nicotinsäure reducirt.

Dichlornicotinsäure, $C_5H_2Cl_2NCOOH$. Darstellung. Die gechlorten Oele, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nicotinsäure bei 250—270° entstehen, werden durch Erhitzen mit 80proc. Schwefelsäure in Monochloroxy- bezw. Dichlornicotinsäure und Trichlorpyridin (?) übergeführt. Beim Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser scheiden sich die Monochloroxynicotinsäure und das Trichlorpyridin als dunkelgrün gefärbte, krystallinische Masse ab (Trennung s. Monochloroxynicotinsäure), während die Dichlornicotinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die gleiche Säure findet sich in dem phosphorsauren und salzsauren Rückstande, aus dem die oben erwähnten gechlorten Oele durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden sind. Die Dichlornicotinsäure, welche in beiden Fällen durch Aether ausgezogen wird, bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbe, krystallinische Masse zurück; feine, weisse, zu Warzen vereinigte Nädelchen vom Schmp. 138° [aus Chloroform, dann aus Wasser (13)].

Die in Wasser leicht löslichen Natrium-, Baryum- und Calciumsalze krystallisiren nicht.

Dichlornicotinsäureäthylester, $C_5H_2Cl_2NCOOC_2H_5$, durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas erhalten, bildet farblose, an den Enden zugespitzte und zu

Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 50° schmelzen und alsdann einen angenehm ätherischen, an Anisol erinnenden Geruch besitzen; er ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn leicht löslich (SEIFFERTH).

γ-Bromnicotinsäure, $C_5H_3BrNCOOH$ (?), wird durch Erhitzen von Bromchinolinsäure auf 165° (42), sowie durch Oxydation von Tribromchinanisol (57) mittelst concentrirter Salpetersäure erhalten.

Die γ-Bromnicotinsäure krystallisirt in regelmässigen, prismatischen Nadeln, welche bei 182° (57), 183° (42) schmelzen und unter geringer Zersetzung sublimiren und sich in 70 Thln. kochenden Wassers lösen.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes für sich oder mit Kalk entsteht ein gelbes, pyridinähnlich riechendes Oel; bei der Kalischmelze bildet sich neben γ-Oxynicotinsäure(?) γ-Oxypyridin.

Das Baryumsalz lässt sich aus Wasser leicht umkrystallisiren.

Das Calciumsalz, $(C_5H_3BrNCOO)_2Ca$, bildet feine, regelmässige Nadeln, welche in 50 Thln. heissen Wassers löslich sind.

Das Silbersalz, $C_5H_3BrNCOOAg$, ist ein in Wasser schwer lösliches, ziemlich lichtbeständiges Pulver.

Das Blei- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich.

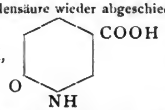
Monochloroxynicotinsäure, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH$(β), Darstellung vergl. Dichlornicotinsäure. Die sich beim Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser ausscheidende Krystallmasse [Monochlornicotinsäure und Trichlorpyridin (?)] wird nach dem Trocknen mit Chloroform behandelt; es geht nur das Trichlorpyridin in Lösung. Die zurückbleibende Monochloroxynicotinsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser monokline Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 302°, welche in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser und Alkohol leichter, in Aether und Chloroform nicht löslich sind (13).

Die stark sauer reagirende, wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, in heissem Wasser und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe Fällung.

Das Baryumsalz bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Prismen.

Monobrom-α'-oxynicotinsäure, $C_5H_3Br(\overset{\alpha'}{O})NCOOH$(β), durch Verseifen des Brom-α'-oxynicotinsäuremethylesters durch Natronlauge erhalten, bildet lange, dünne Nadeln oder stark lichtbrechende, rhombische Täfelchen vom Schmp. 296°, welche in heissem Wasser schwer, in Aether, Alkohol, Eisessig fast gar nicht löslich sind. Die wässrige Lösung giebt beim Kochen mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag (58).

Monobrom-α'-oxynicotinsäuremethylester, $C_5H_3Br(\overset{\alpha'}{O})NCOOCH_3$ (?), scheidet sich aus der Lösung des Bromcumalinsäureesters in 2 Thln. concentrirtem Ammoniak in Form einer aus farblosen Nadeln bestehenden, compakten Krystallmasse ab; asbestartige, glänzende, biegsame Nadeln vom Schmp. 221—222° (aus Wasser oder Alkohol). Der Ester, welcher sich nur in der Wärme in Wasser, Alkohol und Eisessig löst, besitzt keine basische, wohl aber phenolartige Eigenschaften; derselbe wird aus der ammoniakalischen Lösung schon durch Kochen, aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden (v. PECHMANN).

α'-Oxynicotinsäure, $C_5H_4ONCOOH$, 

, wird durch Erhitzen von α'-Oxychinolinsäure mit Wasser auf 195° (59, 60), oder besser durch Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak auf Cumalinsäure oder deren Ester (51) erhalten.

Darstellung. Fein geriebener Cumalinsäuremethylester (1 Thl.) wird allmählich in kalt gehaltenes 15 proc. Ammoniak eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 6 Thln. Natronlauge (1:5) fünf Minuten lang gekocht. Die α'-Oxynicotinsäure scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure als farbloses Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Essigsäure und aus Wasser gereinigt wird (v. Pechmann und Welsh).

Die α'-Oxynicotinsäure bildet farblose Nadeln, welche unter Bräunung und Zersetzung bei 301—302° (Königs und Geigy), bezw. 303° (v. Pechmann und Welsh) schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren; sie ist in kochendem Wasser schwer, in Aether, Alkohol und Chloroform fast gar nicht löslich. Die α'-Oxynicotinsäure, welche wahrscheinlich als ein Pyridonderivat aufzufassen ist, wird durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in α-Oxypyridin, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in α'-Chlornicotinsäure, durch Destillation mit Zinkstaub in Pyridin übergeführt.

Die Alkalisalze krystallisiren gut; die Lösung des Natriumsalzes erzeugt mit Kupfer- Blei- und Silbersalzen sofort Niederschläge, mit Calcium- und Baryumsalzen erst beim Erwärmen.

Das Silbersalz ist amorph und auch in heissem Wasser kaum löslich; die anderen Salze sind in heissem Wasser löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten.

Das Bleisalz, $(C_5H_4ONCOO)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet weisse Nadeln (v. Pechmann und Welsh).

v-Methyl-α'-oxynicotinsäure, $C_5H_3(\overset{\alpha'}{O})\underset{\displaystyle CH_3}{N} - COOH(\beta) + H_2O$, wird durch Methylirung der α'-Oxynicotinsäure oder durch Condensation von Cumalinsäure mit Methylamin gewonnen (51); flache, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 237—238°. Die Methoxynicotinsäure ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig ziemlich, in kaltem Wasser schwer, in Chloroform und Benzol gar nicht löslich; durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Methylamin.

v-Phenyl-α'-oxynicotinsäure, $C_5H_3(\overset{\alpha'}{O})\underset{\displaystyle C_6H_5}{N} - COOH(\beta)$, wird durch kurzes Kochen von Cumalanilidsäuremonomethylester mit mässig concentrirter Natronlauge erhalten und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden (51).

Die Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, welche bei 275—280° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in Form voluminöser, baumwollartiger Nadeln sublimiren; sie löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Anilin.

Die wässrige Lösung giebt beim Kochen mit Kupferacetat einen schwer löslichen Niederschlag.

Bromphen-α'-oxynicotinsäuremethylester, $C_5H_2Br(\overset{\alpha'}{O})\underset{\displaystyle C_6H_5}{N} - COOCH_3\ (\beta)$, entsteht beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Lösung des Bromcumalinsäureesters (58). Derselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, welche bei 183° schmelzen, unzersetzt destilliren und einen eigenthümlichen, an faules Obst erinnernden Geruch besitzen. Der Ester, welcher sich in Alkohol, Aether, Chloroform, aber nicht in Wasser löst, wird durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge in Bromphenoxynicotinsäure übergeführt.

α-Oxynicotinsäure, $C_5H_3(\overset{\alpha}{O}H)N \cdot COOH(\beta)$, wird durch 3—4stündiges Erhitzen der α-Oxyisocinchomeronsäure mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 210° erhalten (61).

Die α-Oxynicotinsäure bildet feine, weisse, glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 256° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure in α-Oxypyridin übergehen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol schwach gelblich gefärbt.

Das Silbersalz, $C_5H_3(OH)NCOOAg$, krystallisirt in seideartig glänzenden Nadeln.

γ-Oxynicotinsäure(?), bei der Kalischmelze der γ-Bromnicotinsäure gewonnen, ist ein braungefärbter, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich schon vor dem Schmelzen, bei etwa 200°, zu zersetzen beginnt (57).

Der schwach sauerreagirende Körper löst sich in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung leicht auf und giebt beim Erhitzen mit Kalk den Geruch nach Pyridin. Mit Bleiacetat entsteht ein weisser Niederschlag, mit Kupferacetat eine hellgraue und mit Silbernitrat eine weisse Fällung.

Nipecotinsäure, β-Piperidinmonocarbonsäure, $C_5H_{10}NCOOH$, (Darstellung und Isolirung, vergl. Pipecolinsäure), bildet farblose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind (84).

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}HCOOH \cdot HCl$, bildet wasserhelle, bei 231—241° schmelzende Prismen (aus Wasser), welche selbst in kaltem Wasser leicht, in Alkohol etwas weniger, in Chloroform, Amylalkohol und Aceton schwer, in Aether nicht löslich sind.

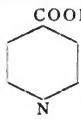
Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N \cdot COOH \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in lebhaft orangerothen, flachen zugespitzten Prismen vom Schmp. 208—210°.

Das Goldsalz, $C_5H_{10}NCOOH \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet feine, lebhaft gelbe, bei 187 bis 188° schmelzende Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), welche in Wasser leicht und auch in Alkohol löslich sind.

Das Quecksilbersalz, $C_5H_{10}NCOOH \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$, krystallisirt in rauhflächigen, vielfach zu je vier aneinander gewachsenen Würfeln, welche bei 228° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Jodwismuthsalz bildet dunkel rubinrothe, in Wasser schwer lösliche Krystallkörner.

Das Zinnsalz scheidet sich in weissen Nädelchen ab, welche in Wasser leicht löslich sind.

3. Isonicotinsäure, γ-Pyridinmonocarbonsäure, Pyrocinchomeronsäure (Hoogewerff und van Dorp), , ist fast gleichzeitig von Skraup und von Hoogewerff und van Dorp aufgefunden.

Dieselbe entsteht durch Oxydation der in γ-Stellung monosubstituirten Pyridinbasen, nämlich des γ-Picolins (2, 62, 63, 64, 65) γ-Aethylpyridins (65, 66, 67), γ-Propylpyridins (65, 68, 69), γ-Phenylpyridins (70), sowie des γ-Diphenyls und des Isonicotins (71).

Im Einklange mit der Theorie lassen sich 2 Pyridindicarbonsäuren, nämlich die Lutidinsäure (αγ) (65, 72, 73, 74), sowie die Cinchomeronsäure (βγ), (in diesem Falle entsteht auch Nicotinsäure) (75, 76), durch Abspaltung von Kohlensäure in Isonicotinsäure überführen. Naturgemäss muss sie auch aus solchen Pyridinpolycarbonsäuren entstehen, welche durch Abspaltung der Carboxylgruppen zunächst in eine der beiden oben erwähnten Dicarbonsäuren übergehen, wie die α-Carbocinchomeronsäure (αβγ) (77), die α'-Carbocinchomeronsäure (α'γβ-Berberonsäure) (78) und die α'-Carbolutidinsäure (αγα') (79).

Synthetisch wird die Isonicotinsäure durch Reduction der aus der Citra-

zinsäure gewonnenen Dichlorisonicotinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten (80).

Die γ-Pyridinmonocarbonsäure wird wohl am besten durch Oxydation von γ-Picolin bezw. des synthetisch gewonnenen γ-Aethylpyridins mit Kaliumpermanganat oder durch vorsichtiges Erhitzen von Lutidinsäure bezw. durch Schmelzen von Cinchomeronsäure dargestellt; die im letzten Falle gleichzeitig entstehende Nicotinsäure lässt sich der Schmelze durch heissen Alkohol entziehen.

Die Isonicotinsäure bildet farblose, warzenförmige Krystallaggregate oder feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, welche beim Erhitzen sublimiren, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 298—299° (HOOGEWERFF und VAN DORP), 303° (LADENBURG und ROTH; LADENBURG), 305° (SKRAUP, LADENBURG), 305—307° (LANGE), 309·5° (WEIDEL und HERZIG) schmelzen und in kaltem Wasser sowie in heissem Alkohol schwer löslich sind.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Isonicotinsäure in alkalischer Lösung entsteht δ-Oxyäthylbernsteinsäure (1) vergl. pag. 668.

Das Ammoniumsalz, $C_5H_4NCOONH_4$, bildet feine, seideglänzende, zu Krusten verwachsene Nadeln (WEIDEL und HERZIG).

Das Calciumsalz, $(C_5H_4NCOO)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln; das wasserfreie Salz, $(C_5H_4NCOO)_2Ca$, bildet lange Nadeln (WEIDEL und HERZIG; HOOGEWERFF und VAN DORP).

Das Kupfersalz ist ein grüner, in Wasser unlöslicher, amorpher Niederschlag (LADENBURG).

Das Silbersalz ist ein weisser, gallertartiger, aus heissem Wasser sich krystallinisch abscheidender Niederschlag. Isonicotinsaures Kalium giebt jedoch mit Höllensteinlösung keine Fällung (81).

Das Chlorhydrat, $C_5H_4NCOOH \cdot HCl$, bildet grosse, glänzende, monokline Säulen.

Das Platinsalz, $(C_5H_4NCOOH \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, bildet licht orangegelbe, stark glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche, trikline Krystalle.

αα'-Dichlorisonicotinsäure, $C_5H_2\overset{\alpha\alpha'}{(Cl_2)}NCOOH(\gamma)$, durch 3—4stündiges Erhitzen von Citrazinsäure (αα'-Dioxyisonicotinsäure) mit einem Gemenge von Phosphorpentachlorid und Oxychlorid im Einschmelzrohr auf 250° erhalten, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen ab, welche bei 210° schmelzen und bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung sublimiren. Sie löst sich in Wasser schwer, in heissem Alkohol reichlich, in Aether ausserordentlich leicht; sie wird von Salzsäure nicht, von Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Die αα'-Dichlorisonicotinsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Isonicotinsäure, durch Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichen Phosphor zu γ-Picolin reducirt (80).

Das Silbersalz, $C_5H_2Cl_2NCOOAg$, bildet prachtvolle, farblose Nadeln (aus heissem Wasser).

αα'-Dioxyisonicotinsäure, Citrazinsäure, $C_5H_2\overset{\alpha\alpha'}{(OH)_2}NCOOH(\gamma)$, bildet sich beim Erhitzen von Citramid bezw. der Citraminsäuren mit dem 4—5 fachen Gewichte 70—75 proc. Schwefelsäure auf 130° oder beim Digeriren von Citrazinsäureamid mit concentrirter Salzsäure und scheidet sich beim Eintragen des Reactionsproduktes in kaltes Wasser als ein gelbliches Pulver ab, welches durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird (80, 82).

Die Bildung der αα'-Dioxyisonicotinsäure aus den Amiden der Citronensäure erfolgt in der Weise, dass sich aus dem Citramid (I) Ammoniak, aus der Citrodiaminsäure (II) Ammoniak und Wasser, aus der Monoaminsäure (III) Wasser abspaltet.

$$\text{I. } C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3,$$
$$\text{II. } C_6H_{10}N_2O_5 = C_6H_5NO_4 + NH_3 + H_2O,$$
$$\text{III. } C_6H_9NO_6 = C_6H_5NO_4 + 2H_2O.$$

Sie wird von heissem Wasser sehr schwer, von den sonst üblichen, neutralen Lösungsmitteln gar nicht aufgenommen; sie löst sich in siedender, concentrirter Salzsäure und scheidet sich daraus in mikroskopischen Platten wieder ab.

Die αα'-Dioxyisonicotinsäure, welche über 300° erhitzt sich zersetzt, ohne zu schmelzen, wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure in Tricarballylsäure, durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in αα'-Dichlorisonicotinsäure übergeführt.

Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer; eine möglichst neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit wird durch eine Spur der Säure tiefblau gefärbt. Die Lösungen der Citrazinsäure nehmen beim Stehen an der Luft eine bläulich-grünliche Färbung an, welche auf Zusatz von Säuren oder Alkalien augenblicklich verschwindet (80).

Die Alkalisalze sind löslich; das Ammoniumsalz zerfällt beim Eindampfen in seine Componenten.

Das Baryum- bezw. Calciumsalz, $C_5H_2(OH)N\left(\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right)Ba + \frac{1}{2}H_2O$ (?), bezw. $C_5H_2(OH)N\left(\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right)Ca + \frac{1}{2}H_2O$(?), scheiden sich aus den warmen, verdünnten Lösungen in weissen, feinen nadelförmigen Krystallen ab, welche in Wasser schwer löslich sind.

Das Bleisalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein brauner, das Silbersalz ein zeisiggelber Niederschlag.

Der Citrazinsäuremethylester, $C_5H_2(OH)_2NCOOCH_3$, bildet glänzende Blättchen, welche über 220° unter theilweiser Zersetzung sublimiren und in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Der Aethylester, $C_5H_2(OH)_2NCOOC_2H_5$, verhält sich dem Methylester analog.

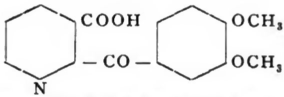
Die beiden Ester besitzen noch saure Eigenschaften; ihre ammoniakalischen Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge, welche die Zusammensetzung $C_6H_3(CH_3)NO_4M^I + \frac{1}{2}H_2O$ bezw. $C_6H_3(C_2H_5)NO_4M^I + \frac{1}{2}H_2O$ zu haben scheinen.

Die Acetylverbindung, $C_6H_3(C_2H_3O)_2NO_4$, ist ein krystallinischer Körper, der sowohl durch Wasser als auch durch Alkohol zersetzt wird.

αα'-Dioxyisonicotinsäureamid, Citrazinsäureamid, $C_5H_2\overset{\alpha\alpha'}{(OH)_2}N$ $CONH_2(\gamma)$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcitronensäure- oder Aconitsäureäthylester gewonnen, bildet schwach gefärbte, in Wasser äusserst schwer lösliche, mikroskopische Krystalle; es wird von concentrirter Salzsäure bezw. Schwefelsäure aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Das Citrazinsäureamid, welches stark saure Eigenschaften besitzt, wird durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure in αα'-Dioxyisonicotinsäure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in αα'-Dichlorisonicotinsäure, durch Destillation mit Zinkstaub in ein pyridinähnlich riechendes Oel übergeführt (82).

Das Baryumsalz, $(C_6H_5N_2O_3)''Ba + 2H_2O$, und das Calciumsalz krystallisiren aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln; das Silbersalz ist ein gelblich-weisser, sehr unbeständiger Niederschlag.

Mit Chlor und Brom entstehen krystallinische, nicht sehr beständige Niederschläge, welche die Zusammensetzung $C_6H_3Cl_3N_2O_3$ bezw. $C_6H_3Br_3N_2O_3$ besitzen und vielleicht als Pyridinderivate aufzufassen sind.

Pyropapaverinsäure, $C_{15}H_{13}NO$,  (?),

durch Schmelzen von Papaverinsäure erhalten, bildet Blättchen vom Schmp. 230°. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbliche Trübung (vergl. Papaverinsäure).

Das Baryumsalz, $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba + 4H_2O$, bildet quadratische, rissige Tafeln.

Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ca + 4H_2O$, bildet haarfeine, zu Büscheln vereinigte, gekrümmte, lange Nädelchen.

Das Silbersalz, $C_{15}H_{12}NO_5Ag$, ist ein schwer löslicher, gelber, gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen in weisse, rasch sich zu Boden setzende Krystalle verwandelt.

Das Kupfersalz ist ein zeisiggrüner, beim Kochen hellblau werdender Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}NO_5 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

Das Ketoxim, $C_{15}H_{14}N_2O_5$, scheidet sich aus heissem, absolutem Alkohol in farblosen, bei 226° schmelzenden Nadeln aus; das entsprechende Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O_5 \cdot HCl + H_2O$, bildet kleine, citronengelbe Nädelchen.

Das Hydrazon, $C_{21}H_{19}N_3O_4$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Prismen, welche sich bei 223° unter Aufschäumen zersetzen; das entsprechende Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_3O_4 \cdot HCl$, bildet kleine, zinnoberroth gefärbte Prismen, welche beim Kochen mit Wasser in ihre Componenten zerfallen.

γ-Piperidinmonocarbonsäure, Hygrinsäure, $C_5H_{10}NCO_2H$, entseht durch Oxydation des Hygrins mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung.

Darstellung. 40 Grm. Hygrin werden in Wasser gelöst und auf einmal mit einer Lösung von 100 Grm. Chromsäure und 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure in ca. 600 Grm. Wasser gemischt und diese Mischung 4—5 Stunden im Sieden erhalten. Nach Entfernung der überschüssigen Chromsäure und der Schwefelsäure wird die Hygrinsäure durch Kochen mit frischgefälltem Kupferoxyd in das Kupfersalz übergeführt, welches nach weiterer Reinigung in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die Hygrinsäure scheidet sich aus Alkohol oder siedendem Chloroform auf Zusatz von absolutem Aether in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab, die bei 60° getrocknet, bei 164° schmelzen; sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether und Benzol nicht löslich. Beim Erhitzen im Reagenzglase zersetzt sie sich unter Bildung pyridinähnlich riechender, basischer Dämpfe, zum Theil destillirt sie aber auch unzersetzt. Die Hygrinsäure spaltet beim Kochen mit Goldchlorid oder beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° Kohlensäure ab und geht in ein Gemenge von Pyridin und Piperidin über.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$, bildet hübsche Nadeln vom Schmp. 188°, das Nitrat stark hygroskopische, eisblumenartige Krystalle.

Das Goldsalz, $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist in Wasser leicht löslich.

Die Hygrinsäure ist eine schwache Säure, welche weder mit Baryt noch mit Kalk Salze bildet.

Das Kupfersalz, $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$, krystallisirt in hellblauen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform etwas schwerer, in Aether und Benzol nicht löslich sind.

II. Pyridincarbonsäuren mit zwei Seitenketten.

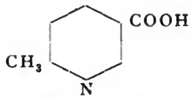
A. Methylpyridinmonocarbonsäuren,*)

Picolincarbonsäuren, $C_5H_3(CH_3)NCOOH$.

Von den 10 der Theorie nach möglichen, isomeren Methylpyridincarbonsäuren sind zwar 6 bekannt, aber nur 4 näher untersucht. Die Bezeichnung und

*) 1) Dürkopf, Ber. 1885, pag. 929 u. 3422. 2) Dürkopf u. Schlaugk, Ber. 1887, pag. 1660; 1888, pag. 296. 3) Dürkopf u. Göttsch, Ber. 1890, pag. 1111. 4) Hoogewerff

Unterscheidung der einzelnen Isomeren geschieht durch Vorstellen der Methylgruppe mit der für sie ermittelten Stellung vor den Namen der zu Grunde liegenden Pyridinmonocarbonsäure; um zu entscheiden, welche Stellung das Carboxyl und die Methylgruppe zu einander einnehmen, müssen die genannten Säuren durch vollständige Oxydation in eine der 6 bekannten Pyridindicarbonsäuren, bezw. durch Abspaltung von Kohlensäure in eins der 3 isomeren Picoline übergeführt werden. Dieselben lassen sich aus den Picolindicarbonsäuren, $C_5H_2(CH_3)N(COOH)_2$, durch Abspaltung von Kohlensäure, aus den dialkylirten (Dimethyl-, Methyl-äthyl-, Methyl-propyl- etc.) Pyridinen durch gemässigte Oxydation gewinnen.

1. α'-Methylnicotinsäure,  , entsteht durch Oxydation des sogen. Aldehydcollidins (α-Methyl-β'-äthylpyridins); grosse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen vom Schmp. 205°. Sie geht bei der Destillation mit gelöschtem Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure in α-Picolin, bei vollständiger Oxydation in Isocinchomeronsäure über (1, 2).

Die α'-Methylnicotinsäure verbindet sich sowohl mit Basen wie auch Säuren zu Salzen.

Das Kaliumsalz ist ein weisses, in Alkohol leicht lösliches Pulver; das Ammoniumsalz bildet kurze, spiessige, sternförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das Barvumsalz, $\left(C_5H_3N{<}^{CH_3}_{COO}\right)_2 Ba + 6H_2O$, scheidet sich in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nädelchen ab, die bei 60° in ihrem Krystallwasser schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Das Calciumsalz, $\left(C_5H_3N{<}^{CH_3}_{COO}\right)_2 Ca$, bildet mikroskopische, monokline Prismen oder eisblumenähnliche Gebilde.

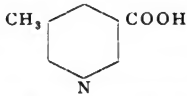
Das Silbersalz ist ein weisser, gallertartiger, im Licht sich bläulich färbender, in Wasser nicht löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz, $\left[2\left(C_5H_3N{<}^{CH_3}_{COO}\right)Cu\right]_2 + (CH_3COO)_2Cu(?)$, ist ein in Wasser schwer löslicher, blaugrüner Niederschlag.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln.

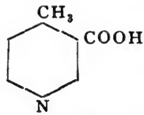
Das Platinsalz, $[C_5H_3(CH_3)NCOOH \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz bildet gelbe, in Wasser mässig lösliche Nadeln, welche bei etwa 202° schmelzen.

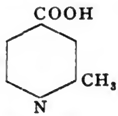
2. β'-Methylnicotinsäure,  , entsteht durch Erhitzen der β'-Methyl-βα-pyridindicarbonsäure mit Eisessig auf 225°; schneeweisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse vom Schmp. 214—216°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (3).

---

u. van Dorp, Ber. 1881, pag. 645 u. 974. 5) Oechsner de Coninck, Ann. chim. (5) 27, pag. 423; Bull. soc. chim. 42, pag. 100. 6) Böttinger, Ber. 1881, pag. 67; 1884, pag. 93. 7) Bachér, Inaug.-Dissert. Kiel 1889, pag. 42. 8) Weidel und Herzig, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 45.

3. γ-**Methylnicotinsäure, Homonicotinsäure**, , wird aus der γ-Methylchinolinsäure durch mehrstündiges Erhitzen auf 160—170° oder durch Kochen mit Eisessig (4), sowie aus dem γ-Methyl-β-äthylpyridin (sogen. β-Collidin) (5), durch gemässigte Oxydation gewonnen. Sie bildet weisse Nadeln, welche bei 209—210° (HOOGEWERFF und VAN DORP), 211° (OECHSNER DE CONINCK) schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol kaum löslich sind. Die γ-Methylnicotinsäure wird durch vollständige Oxydation der Seitenketten in Cinchomeronsäure übergeführt.

Silbernitrat und Kupferacetat erzeugen in der wässrigen Lösung krystallinische Niederschläge.

4. α-**Methylisonicotinsäure**, , bildet sich beim Erhitzen von Uvitoninsäure (α-Methyl-γα'-pyridindicarbonsäure) auf 274°; sie scheidet sich aus Wasser in schiefprismatischen Krystallen ab, welche in Alkohol und Aether schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Die α-Methylisonicotinsäure, welche im Capillarrohr erhitzt, bei 287° noch nicht geschmolzen ist, verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Uhrglas oder im Reagenzröhrchen, ohne zu schmelzen; sie besitzt einen schwach sauren Geschmack und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch vollständige Oxydation der Seitenketten wird die α-Methylisonicotinsäure in Lutidinsäure übergeführt (6).

Das **Ammoniumsalz** wird durch Chlorcalcium, Cadmiumsulfat, Baryum-, Zink-, Bleiacetat nicht gefällt.

Das **Baryumsalz**, $\left(C_5H_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\COO\end{smallmatrix}\right)_2Ba + 11H_2O$, bildet breite, glänzende Nadeln, welche an der Luft verwittern und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das **Calciumsalz**, $\left(C_5H_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\COO\end{smallmatrix}\right)_2Ca + H_2O$, krystallisirt in farblosen, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Säulen, welche bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

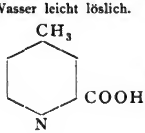
Das **Silbersalz** ist ein weisser, lichtbeständiger, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Das **Kupfersalz**, $\left(C_5H_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\COO\end{smallmatrix}\right)_2Cu + xH_2O$, ist ein dunkelblauer, deutlich krystallisirter, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag; das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 160°; das wasserfreie Salz ist missfarben, grünlich-blau.

Das **Chlorhydrat**, $C_5H_3(CH_3)NCOOH\cdot HCl$, bildet langgestreckte, diamantglänzende Säulen.

Das **Platinsalz** scheidet sich beim Zerreiben des Chlorhydrats mit Platinchlorid in Blättchen ab, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Sulfat und Oxalat sind in Wasser leicht löslich.

5. γ-**Methylpicolinsäure**,  (?), entsteht durch gemässigte

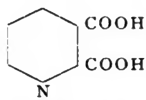
Oxydation des αγ-Dimethylpyridins (1 Grm.) mit Kaliumpermanganat (3 Grm.) in 1½proc. Lösung. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei ca. 260° verkohlen und in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig schwer löslich sind. Das Nichtauftreten einer Färbung bei Zusatz von Eisenoxydulsalzen zu der wässrigen Lösung stimmt nicht mit dem Verhalten überein, welches die in α-Stellung carboxylirten Carbonsäuren sonst diesem Reagenz gegenüber zeigen.

Das Kupfersalz ist ein amorpher, himmelblauer Niederschlag.

6. Eine nicht näher untersuchte Methylpyridinmonocarbonsäure haben WEIDEL und HERZIG (8) bei der Oxydation eines Lutidins gewonnen; Schmp. 269°.

B. Pyridindicarbonsäuren,*) $C_5H_3N{<}^{COOH}_{COOH}$.

Die der Theorie nach möglichen 6 isomeren Pyridindicarbonsäuren sind bekannt; dieselben entstehen bei der Oxydation der dialkylirten Pyridinbasen, bezw. der Methylpyridinmonocarbonsäuren mittelst Kaliumpermanganatlösung sowie beim Erhitzen der Pyridinmonocarbonsäuren.

1. αβ-Pyridindicarbonsäure, Chinolinsäure, 

, wird durch Oxydation von Chinolin mittelst Kaliumpermanganat (1, 2, 3, 4, 5) mit Chrom- und Schwefelsäure (6) erhalten; dieselbe Säure entsteht deshalb auch bei der Oxydation von im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten, des o- und p-Toluchinolins (3), der o-Chinolinsäure und des o-Oxychinolins (7), der α-Oxychinolinsulfosäure (8), des Amidophenylchinolins (9), sowie des Phenanthrolins (in geringer Menge) (10).

Darstellung. Nach FISCHER und RENOUF (8) werden 40 Grm. Chinolinsulfosäure in Kalilauge gelöst und in die mit einem Liter Wasser verdünnte Lösung 140 Grm. Kaliumpermanganat (in 5§ Lösung) in der Kälte, bei träger werdender Reaction unter Erwärmen eingetragen. Aus

---

*) 1) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1879, pag. 747; Ann. chem. pharm. 204, pag. 117; Ber. 1883, pag. 425; Rec. des trav. chim. 1, pag. 1. 2) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 983. 3) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 147; Ber. 1881, pag. 1002. 4) WEIDEL und HAZURA, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 786. 5) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 31. 6) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1879, pag. 1480. 7) FISCHER u. RENOUF, Ber. 1884, pag. 755. 8) LA COSTE u. VALEUR, Ber. 1887, pag. 103. 9) JELLINEK, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 356; Ber. 1886, Rf. pag. 754. 10) SKRAUP u. VORTMANN, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 589, vergl. SKRAUP u. FISCHER, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 527. 11) CLAUS u. COLLISCHONN, Ber. 1886, pag. 2763. 12) PFEIFFER, Ber. 1887, pag. 1352. 13) ROSER, Ann. chem. pharm. 234, pag. 116. 14) HOOGEWERFF und VAN DORP, Ber. 1881, pag. 974. 15) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 211; Ber. 1886. Rf. pag. 758. 16) BERNTHSEN u. METTEGANG, Ber. 1887, pag. 1208. 17) NÖLTING u. COLLIN, Ber. 1884, pag. 258. 18) CLAUS u. KUTTNER, Ber. 1886, pag. 2884. 19) SRPEK, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 710. 20) KÖNIGS u. KÖRNER, Ber. 1883, pag. 2158. 21) KÖNIGS u. FEER, Ber. 1885, pag. 2394; Ber. 1886, pag. 2432. 22) WEIDEL u. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1880, pag 1; Ber. 1880, pag. 2422. 23) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 915 u. 1593; Ann. chem. pharm. 247, pag. 37. 24) LUNGE u. ROSENBERG, Ber. 1887, pag. 138. 25) VOGES, Ber. 1885, pag. 3162. 26) SCHULZ, Ber. 1887, pag. 2720. 27) WEIDEL u. PICK, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 660. 28) LADENBURG, Ber. 1885, pag. 2966. 29) BÖTTINGER, Ber. 1881, pag. 68; Ber. 1884, pag. 93. 30) VOIGT, Ann. 228, pag. 51; Ber. 1885, Rf. pag. 280. 31) DEWAR, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 116. 32) DÜRKOPF, Ber. 1885, pag. 3434. 33) DÜRKOPF

der vom Manganniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird das durch Neutralisation mit Schwefelsäure entstandene Kaliumsulfat durch Krystallisation bezw. durch Fällen mittelst Alkohol entfernt. Das im Filtrat bleibende, chinolinsaure Kalium wird nach dem Verdunsten des Alkohols durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, und die als Krystallbrei sich abscheidende Chinolinsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; Ausbeute 23 Grm.

HANTZSCH (5) unterwirft das Chinolin der direkten Oxydation, um die Darstellung der Chinolinsulfosäure zu umgehen; die Abscheidung der Chinolinsäure erfolgt in der von FISCHER und RENOUF angegebenen Weise.

Die Chinolinsäure krystallisirt in kurzen, glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in Aether und Benzol fast gar nicht löslich sind. Sie schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 190°, indem sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Nicotinsäure übergeht; dieselbe Umwandlung, aber ohne zu schmelzen, erleidet die Chinolinsäure durch langsames Erhitzen auf 170°; die in beiden Fällen entstehende Nicotinsäure schmilzt bei 229°.

Die Chinolinsäure wird durch Einwirkung von Brom in ββ'-Dibrompyridin, von Jod in ββ'-Dijod-α-oxypyridin (12), durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol in Nicotinsäuremethyljodid (13), mit Eisessig in Nicotinsäure (14), mit Essigsäureanhydrid in Chinolinsäureanhydrid (s. u.) übergeführt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht α-Oxychinolinsäure, durch Einwirkung von Phenol bezw. Resorcin bilden sich phenolphtaleïn- bezw. fluoresceïnähnliche Verbindungen (s. u.). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung (15).

Die Annahme, dass im Chinolinsäuremolekül die Carboxylgruppen die αβ-Stellung einnehmen, folgt aus der Constitution des Chinolins.

Die Chinolinsäure ist eine zweibasische Säure, welche sowohl saure als auch neutrale Salze bildet.

Kaliumsalze.

Das saure Salz, $C_5H_3N{<}^{COOK}_{COOH} + 2H_2O$, scheidet sich aus seiner concentrirten Lösung auf Zusatz von Alkohol in glänzenden Prismen, aus reinem Wasser in grossen, rhombischen Tafeln ab. Das in Wasser leicht lösliche Salz verwandelt sich beim Erhitzen auf 230—240° unter Abspaltung von Kohlensäure in nicotinsaures Kalium.

---

u. SCHLAUGK, Ber. 1887, pag. 1660; Ber. 1888, pag. 294. 34) WEIDEL u. STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 290. 35) WEISS, Ber. 1886, pag. 1311. 36) WEIDEL u. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 980. 37) LADENBURG u. ROTH, Ber. 1885, pag. 53; Ber. 1886, pag. 289. Ann. chem. pharm. 247, pag. 32. 38) ROTH u. LANGE, Ber. 1886, pag. 786. 39) HANTZSCH, Ber. 1885, pag. 1744. 40) EPSTEIN, Ann. 231, pag. 1; Ber. 1886, Rf. pag. 18. 41) SRAUKP, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 211. 42) WEIDEL, Ann. chem. pharm. 173, pag. 76. 43) WEIDEL, Wien. Acad. Ber. 2, Abth. 72, pag. 1; Jahresber. 1875, pag. 722. 44) WEIDEL und v. SCHMIDT, Ber. 1879, pag. 1146, vergl. auch RAMSAY u. DOBBIN, Ber. 1878, pag. 324. STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 642 45) OECHSNER DE CONINCK, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 433; Bull. soc. chim. 42, pag. 100. 46) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1881, pag. 646. 47) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. des trav. chim. 4, pag. 285. Ber. 1886, Rf. pag. 27. 48) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1879, pag. 747; Ber. 1880, pag. 61; Ber. 1881, pag. 947; Ann. chem. pharm. 204, pag. 106. 49) SKRAUP, Ber. 1879, pag. 2333; Ber. 1880, pag. 1869; Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 184. 50) FÜRTH, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 425; Ber. 1881, pag. 2252. 51) v. GERICHTEN, Ber. 1880, pag. 1635; Ann. chem. pharm. 210, pag. 79. 52) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 16. 53) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 185. 54) WEIDEL u. BRIX, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 604. 55) STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1890, pag. 133, vergl. GOLDSCHMIEDT u. STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 156; GOLDSCHMIEDT, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 372; 1888, pag. 344, 349 u. 362. 56) WÖHLER, Ann. chem. pharm. 50, pag. 24. 57) ANDERSON, Ann. chem.

Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COOK)_2 + 2H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Nädelchen, welche sich bei 230° zersetzen (HOOGEWERFF und VAN DORP).

Das Baryumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ba + H_2O$ (SKRAUP) + $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}H_2O$ (HOOGEWERFF und VAN DORP), bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle.

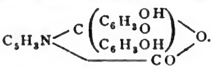
Silbersalze.

Das übersaure Salz, $C_5H_3N\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOAg\end{smallmatrix} + C_5H_3N(COOH)_2$, scheidet sich in kleinen Nädelchen ab; das saure Salz, $C_5H_3N\begin{smallmatrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOAg\end{smallmatrix} + H_2O$, bildet glänzende, concentrisch gruppirte Nädelchen. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COOAg)_2$, ist ein gallertartiger, bald krystallinisch-körnig werdender, sehr lichtempfindlicher Niederschlag (HOGEWERFF und VAN DORP).

Der Monoäthylester schmilzt bei 130—131° (55).

Chinolinsäureanhydrid, $C_5H_3N\begin{smallmatrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{smallmatrix}O$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinolinsäure gewonnen; Prismen vom Schmp. 124·5° (16).

Dasselbe verbindet sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol zu β-Benzoylpicolinsäure (siehe diese), beim Erhitzen mit Resorzin zu

Fluorazeïn,  Dasselbe verhält sich wie das gewöhnliche Fluoresceïn und lässt sich wie dieses in einen bromhaltigen, eosinähnlichen Farbstoff verwandeln (16, 17).

γ-Bromchinolinsäure, $C_5H_2\overset{\gamma}{Br}N(COOH)_2$, entsteht durch Oxydation von Mono- und Dibromchinolin, von Tribromoxychinolin mittelst Kaliumpermanganat. Die in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Säure, bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 165° schmelzen und unter Abspaltung von Kohlensäure in die entsprechende Bromnicotinsäure übergehen (11, 18, 19).

Salze (19).

Das Calciumsalz, $C_5H_2BrN(COO)_2Ca$, bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Kupfersalz ist ein lichtblauer, pulvriger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag; das Silbersalz ist ein schneeweisses, sich rasch schwarz färbendes Pulver.

Das Bleisalz, $C_5H_2BrN(COO)_2Pb$, bildet kleine, in Wasser schwer lösliche Nädelchen.

α'-Oxychinolinsäure, $C_5H_2(\overset{\alpha'}{O}H)N\begin{smallmatrix}\diagup COOH(\alpha)\\ \diagdown COOH(\beta)\end{smallmatrix}$, entsteht beim Schmelzen von Chinolinsäure (1 Thl.) mit Kali (5 Thle.) und wenig Wasser (20), sowie beim Erhitzen von α'-Methoxychinolinsäure mit verdünnter Salzsäure auf 120° (21).

Die α'-Oxychinolinsäure bildet kleine, derbe, farblose Krystalle, welche, ohne zu schmelzen, sich gegen 254° schwärzen; sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig, in absolutem Alkohol und Aether schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe bezw. tiefrothe, auf Zusatz von Mineralsäuren wieder verschwindende Färbung.

---

pharm. 86, pag. 196. 58) ROSER, Ann. chem. pharm. 234, pag. 116; Ber. 1886, Rf. pag. 706. 59) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 12. 60) RIEDEL, Ber. 1883, pag. 1613. 61) HANTZSCH u. WEISS, Ber. 1886, pag. 286. 62) GUTHZEIT u. DRESSEL, Ann. chem. pharm. 262, pag. 89; vergl. Ber. 1889, pag. 1427. 63) DÜRKOPF u. GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 1113. 64) SCHMIDT, Archiv f. Pharm. (3) 24, pag. 513. 65) LIETZENMAYER, Inaug.-Dissert. Erlangen 1878. 66) LERCH, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 367. 67) LIEBEN u. HAITINGER, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 339; 1885, pag. 279. 68) NIEMK u. v. PECHMANN, Ann. chem. pharm. 261, pag. 203.

Die α'-Oxychinolinsäure bildet mit Zinkstaub destillirt Pyridin, mit Wasser auf 200° erhitzt α'-Oxynicotinsäure.

In der wässrigen Lösung der Säure erzeugt Bleinitrat einen voluminösen, schwer löslichen, beim Erhitzen dicht krystallinisch werdenden Niederschlag, Kupferacetat erst beim Erwärmen eine schwer lösliche, blassgrüne Fällung. Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Baryum- und Calciumacetat gallertartige Niederschläge, welche sich beim Erwärmen vorübergehend lösen, bei weiterem Erhitzen aber körnig krystallinisch wieder ausfallen.

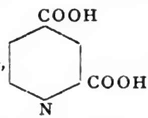
Das saure Baryumsalz, $[C_5H_2(OH)N(COO)_2]_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in federartig gruppirten Nadeln (aus Wasser).

Das saure Silbersalz, $C_5H_2(OH)N{<}^{COOH}_{COOAg}$, bildet lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen in α-Oxypyridin und Kohlensäure zerfallen.

α'-Methoxychinolinsäure, $C_5H_2(\overset{\alpha'}{O}CH_3)N{<}^{COOH(\alpha)}_{COOH(\beta)}$, durch Oxydation des Amidocarbostyrilmethyläthers mit 2proc. Kaliumpermanganatlösung erhalten, bildet lange Nadeln, welche bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen; sie ist in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Benzol, Chloroform und Ligroïn nicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge. Die α'-Methoxychinolinsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° unter Abspaltung von Chlormethyl in α'-Oxychinolinsäure (21).

Das Kupfersalz ist ein grüner, körniger Niederschlag.

Das saure Silbersalz, $C_5H_2(OCH_3)N{<}^{COOH}_{COOAg} + C_5H_2(OCH_3)N(COOH)_2$, bildet weisse Nadeln.

2. αγ-Pyridincarbonsäure, Lutidinsäure,  $+ H_2O$, wurde neben Isocinchomeronsäure, Nicotin- und Isonicotinsäure zuerst von Weidel und Herzig (22) bei der Oxydation des sogen. Thieröllutidins mittelst Kaliumpermanganat erhalten.

Dieselbe Säure entsteht durch Oxydation bezw. Abspaltung von Kohlensäure aller in αγ-Stellung alkylirten bezw. carboxylirten Pyridinderivate: von αγ-Lutidin (23, 24, 25), α-Methyl-γ-äthylpyridin (26), Thierölcollidin (27), αγ-Diäthylpyridin (28), sowie von α-Methylisonicotinsäure (29, 30).

Darstellung. Die Lutidinsäure wird am vortheilhaftesten durch Oxydation von αγ-Dimethylpyridin (1 Grm.) mit Kaliumpermanganat (3 Grm.) erhalten und durch das Silbersalz abgeschieden.

Die Lutidinsäure bildet ein glanzloses, krystallinisches Pulver oder silberglänzende, an ihrer Basis rosettenförmig zusammenhängende, sternförmig gruppirte (Voigt) Krystallblättchen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 235° (Ladenburg und Roth), 234—235·5° (Böttinger), 239—240° (Voigt) unter Gasentwicklung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser mässig, in Benzol, Aether sehr schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenoxydulsalze rothgelb gefärbt. Ganz geringe Verunreinigungen können die physikalischen Eigenschaften der Säure ganz wesentlich verändern (vergl. Ladenburg und Roth, Lunge und Rosenberg).

Die Lutidinsäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure

ab und geht in Isonicotinsäure über. Da demnach die eine Carboxylgruppe in γ-Stellung stehen muss, so bleibt für die andere nur die α- bezw. β-Stellung übrig. Nun können in der Lutidinsäure die Carboxylgruppen nur die αγ-Stellung einnehmen, weil die βγ-Stellung der Cinchomeronsäure zukommt (LADENBURG und ROTH, LUNGE und ROSENBERG).

Salze.

Ammoniumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COONH_4)_2$, ist ein weisses, hygroskopisches, aus feinen Nädelchen bestehendes Krystallmehl, welches beim Erhitzen auf 100° in das saure Salz, $C_5H_3N\left(\begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix}\right) + H_2O$, übergeht; mikroskopische, farblose, hygroskopische Krystalle (WEIDEL und HERZIG).

Kaliumsalze. Das saure Salz, $C_5H_3N\begin{matrix}<COOH\\<COOK\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$, bildet harte, zu Krusten vereinigte, in Alkohol fast unlösliche Krystallwarzen; das neutrale Salz bildet sehr hygroskopische Nadeln (WEIDEL und HERZIG).

Das Baryumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ba + 1$ bezw. $3H_2O$, scheidet sich aus Wasser in hübschen Krystallen ab (LADENBURG und ROTH, VOGES).

Calciumsalze. Das saure Salz, $\begin{matrix}C_5H_3N\begin{matrix}<COOH\\<COO\end{matrix}\\C_5H_3N\begin{matrix}<COO\\<COOH\end{matrix}\end{matrix}>Ca + 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COO)_2Ca + H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen in ziemlich schwer löslichen Schüppchen ab, welche ihr Krystallwasser vollständig erst gegen 210° abgeben (LADENBURG, ROTH, VOGES, LUNGE und ROSENBERG). Ein Salz mit 3 bezw. 5 Mol. Krystallwasser wurde von WEIDEL und HERZIG bezw. von VOGES erhalten.

Das Magnesiumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Mg + 5H_2O$, krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln (WEIDEL und HERZIG, VOGES).

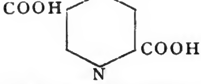
Das Kupfersalz, $C_5H_3N(COO)_2Cu + 3H_2O$, ist ein mattblauer (hell-blaugrüner), amorpher Niederschlag, der durch längeres Kochen krystallinisch wird und in kaltem Wasser ziemlich löslich ist (WEIDEL und HERZIG, VOGES, LADENBURG und ROTH).

Das Silbersalz, $C_5H_3N(COOAg)_2$, ist ein voluminöser, schleimiger, beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag (LADENBURG und ROTH, VOGES).

Das neutrale Bleisalz (?) ist ein schwerer, amorpher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag (LADENBURG und ROTH); das saure Salz (?), durch Versetzen der wässrigen Säurelösung mit Bleiacetat erhalten, bildet Nadeln (28).

Lutidinsäurechlorid wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lutidinsäure erhalten; weisse, bei 203° schmelzende Nädelchen (aus Benzol) (30).

3. αβ'-Pyridindicarbonsäure, Isocinchomeronsäure,



$+ H_2O$, entsteht durch Oxydation von sogen. Lutidin (22, 31), von Aldehydcollidin (32, 33), von α'-Methylnicotinsäure (33), von Pyridanthrilsäure, $C_{15}H_{10}N_2O_7$, und Kyklothraustinsäure, $C_{17}H_{12}N_2O_3$ (34) mit Kaliumpermanganatlösung, sowie beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der αα'β-Pyridintricarbonsäure (35).

Darstellung. Die Isocinchomeronsäure wird am vortheilhaftesten durch gemässigte Oxydation des Aldehydcollidins erhalten. Zu dem Zweck lässt man auf die Base die berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2 proc. Lösung erst in der Kälte, dann in der Wärme bei 60° einwirken. Das Filtrat vom Braunstein wird mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Einengen die grösste Menge des gebildeten Kaliumsulfats durch ganz verdünnten Alkohol ausgefällt. Aus der Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols die Säure durch das Kupfer- oder Silbersalz abgeschieden und aus diesen in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff frei gemacht (DÜRKOPF).

Die Isocinchomeronsäure bildet ein weisses, sandiges, aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehendes Pulver, welches bei 236° schmilzt, und in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol fast unlöslich ist; etwas leichter wird sie von heissem, salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen. Die Isocinchomeronsäure, welche nur zum Theil unzersetzt sublimirbar ist, giebt in wässriger Lösung mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (41).

Die Carboxylgruppen müssen die $\alpha\beta'$-Stellung einnehmen, weil die Isocinchomeronsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Eisessig unter Abspaltung von Kohlensäure in Nicotinsäure übergeht und weil die α'-Methylnicotinsäure, welche bei vollständiger Oxydation Isocinchomeronsäure bildet, bei der Destillation mit Kalk α-Picolin liefert (33).

Salze (22).

Ammoniumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COONH_4)_2$, bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 100° in das saure Salz, $C_5H_3N<^{COOH}_{COONH_4} + H_2O$, übergehen; trikline, in kaltem Wasser schwer lösliche, zu Drüsen vereinigte Prismen (36).

Kaliumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COOK)_2 + H_2O$, bildet in Alkohol fast unlösliche Krystallkörner.

Das saure Salz, $C_5H_3N<^{COOH}_{COOK} + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in feinen, farblosen, büschlig verwachsenen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ba$, ist ein unlöslicher, krystallinischer Niederschlag (Dürkopf).

Calciumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COO)Ca + 2H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag; wasserfrei, feine, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Das saure Salz, $\begin{matrix} C_5H_3N<^{COOH}_{COO} \\ C_5H_3N<^{COO}_{COOH} \end{matrix}>Ca + 3H_2O$, bildet kurze, zugespitzte, mikroskopische Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Das Magnesiumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Mg + 5H_2O$, bildet haarfeine, zu Drüsen verwachsene Nädelchen.

Das Kupfersalz, $C_5H_3N(COO)_2Cu + H_2O$, scheidet sich aus seiner Lösung beim Kochen als hellblauer, krystallinischer Niederschlag ab, der, einmal abgeschieden, im Wasser nicht mehr löslich ist.

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher, in Wasser so gut wie nicht löslicher Niederschlag.

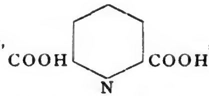
Isocinchomeronsäurechlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isocinchomeronsäure erhalten, schmilzt bei 57—59° und siedet nicht unzersetzt (36).

α'-Oxyisocinchomeronsäure, $C_5H_2(\overset{\alpha'}{OH})N<^{COOH(\alpha)}_{COOH(\beta')}$, entsteht bei der Oxydation von Py-α-Py-α-Dichinolyl oder von Kyklothraustinsäure, $C_{17}H_{12}N_2O_3$, in eisessigsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

Die α'-Oxyisocinchomeronsäure bildet kleine, glasglänzende Körner, welche unter Zersetzung bei 287—289° schmelzen und in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast nicht löslich sind. Sie spaltet sich beim Erhitzen mit Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid auf 210° in α-Oxynicotinsäure und Kohlensäure; mit Eisenvitriol entsteht eine intensiv gelbe, mit Eisenchlorid keine Färbung (34).

Das Baryumsalz, $C_5H_2(OH)N(COO)_2Ba$, bildet feine, seideglänzende, in Wasser kaum lösliche Nadeln.

Das Silbersalz, $C_5H_2(OH)N(COOAg)_2$, krystallisirt in schwach glänzenden, farblosen Nadeln, die, wenn einmal abgeschieden, in Wasser nicht löslich sind.

4. αα'-Pyridindicarbonsäure, Dipicolinsäure, ,

wird durch Oxydation von αα'-Dimethylpyridin (37, 38, 39, 40) bezw. von α-Methyl-α'-aethylpyridin (26) mittelst Kaliumpermanganat erhalten. Die Dipicolinsäure bildet lange, zarte Nadeln oder lichtbrechende, schiefe Prismen bezw. glänzende Blättchen, welche bei 226° (LADENBURG und ROTH, ROTH und LANGE), bei 236° (HANTZSCH und EPSTEIN) schmelzen; die Säure ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem Wasser nicht leicht löslich; sie wird von kaltem Alkohol nur wenig, von kochendem dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Die Dipicolinsäure, welche nach EPSTEIN $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthält, färbt sich mit Eisenvitriol gelbroth (41) und zerfällt beim Erhitzen auf 230° in Pyridin und Kohlensäure. Dies Verhalten charakterisirt die Dipicolinsäure als αα'-Pyridindicarbonsäure (LADENBURG und ROTH).

Salze (37).

Das Calciumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ca + 2H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche, mikrokrystallinische Prismen.

Das Kupfersalz ist ein hellblauer, mikrokrystallinischer Niederschlag; das Silbersalz ist eine schleimige, farblose, wenig lichtempfindliche Fällung.

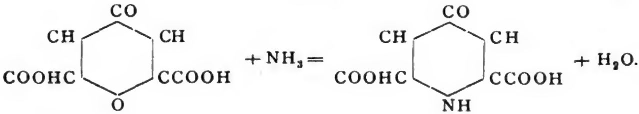
Das Platinsalz ist eine gut krystallisirende Verbindung, welche schon durch Wasser in ihre Componenten zerlegt wird.

γ-Oxydipicolinsäure, Ammonchelidonsäure, Chelidammsäure, $C_5H_3\overset{\gamma}{O}N\begin{cases}COOH(\alpha)\\COOH(\alpha')\end{cases} + H_2O$, nach SCHMIDT (64) mit der Ammonjervasäure identisch, wurde zuerst von LIETZENMAYER (65) durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlelidonsäure erhalten und später von LERCH (66), von LIEBEN und HAITINGER näher untersucht (67).

Darstellung. Man zerlegt chelidonsaures Calcium (aus dem Safte von Chelidonium majus dargestellt) in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat, kocht die erhaltene Lösung 4 bis 5 Stunden mit überschüssigem Ammoniak und scheidet die γ-Oxypicolinsäure nach dem Eindampfen durch viel Salzsäure ab.

Die γ-Oxydipicolinsäure bildet gerade, rhombische Prismen (LERCH) oder ein weisses Pulver (LIEBEN und HAITINGER), welches in kaltem Wasser (1 Thl. Säure löst sich in 657 Thln. kalten Wassers) und Alkohol fast gar nicht, und auch in heissem Wasser nur schwer löslich ist. Die wässrige Lösung der Säure (besonders des Ammoniumsalzes), giebt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid eine morgenrothe Färbung, welche, wenn durch Eisenvitriol hervorgerufen, allmählich in dunkel purpurroth übergeht. Die Chelidammsäure wird selbst in der Siedehitze von Alkalien, in welchen sie löslich ist, nicht angegriffen; sie wird von concentrirten Säuren aufgenommen und daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit Wasser auf 196° entsteht γ-Oxypyridin, bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin.

Die γ-Oxydipicolinsäure ist eine starke, zweibasische Säure, welche 3 At. Metall binden kann, aber auch schwach basische Eigenschaften besitzt. Die Constitution ist durch die Synthese aus der Chlelidonsäure, für welche die unten angegebene Constitutionsformel aufgestellt wird, bedingt und lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen.



Salze.

Das Chlorhydrat, $C_5H_3ON(COOH)_2HCl + H_2O$, durch Erhitzen der Ammonchelidonsäure mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr erhalten, bildet kleine, glänzende Krystalle, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden (67).

Calciumsalze (66).

Das dreibasische Salz, $(C_7H_2NO_5)_2Ca_3$, durch Einwirkung von Kalkwasser auf eine concentrirte Lösung des zweifach basischen Salzes in geschlossenen Gefässen erhalten, bildet durchsichtige, gelblich gefärbte Prismen, welche in Wasser kaum löslich sind, beim Kochen aber damit in das zweifach basische Salz zurückverwandelt werden.

Das zweibasische Salz, $C_7H_3NO_5Ca + 2H_2O$, aus dem weiter unten zu erwähnenden Calciumammoniumsalze durch anhaltendes Kochen mit Wasser erhalten, bildet seideglänzende, nadelförmige Krystalle (mikroskopisch kleine, sechsseitige Säulen).

Das Calciumammoniumsalz, $C_7H_2NO_5CaNH_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung von chelidammsaurem Ammonium und Chlorcalcium auf Zusatz von wenig Ammoniak in Krystallen ab.

Das Calciumammoniumsalz, $\left[\begin{matrix}(C_7H_2NO_5CaNH_4)_2 \\ (C_7H_2NO_5)_2Ca_3\end{matrix}\right] + 8H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf chelidammsaures Calcium während 4—6 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur; schwach gelblich gefärbtes, in Wasser schwer lösliches, aus sechsseitigen Prismen bestehendes Krystallmehl.

Bleisalze (66).

Das dreibasische Salz, $(C_7H_2NO_5)_2Pb_3$, wird durch Fällen des Bleiammoniumsalzes durch Bleizucker erhalten; lange, seideglänzende Nadeln aus heissem Wasser.

Das zweibasische Salz, $C_7H_3NO_5Pb$, fällt als feines, schneeweisses, sich zart anfühlendes Pulver (durchsichtige Prismen oder feine, kreuzförmig zusammenhängende Nadeln) aus, wenn eine verdünnte, wässrige Lösung des Bleiammoniumsalzes mit Essigsäure versetzt wird.

Das Bleiammoniumsalz, $C_7H_2NO_5PbNH_4$ (bei 100°), durch Einwirkung von Ammoniak auf chelidonsaures Blei erhalten, bildet farblose Nadeln, welche an der Luft verwittern und weiss werden.

Das Bleikaliumsalz, $C_7H_2NO_5PbK + 3H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Das Bleibariumsalz, $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in feinen, kurzen Nadeln, bezw. in farblosen, rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Bleisilbersalz, $C_7H_2NO_5PbAg$, ist ein weisses, schweres, in Wasser nicht lösliches Pulver.

Das Silbersalz, $C_7H_3NO_5Ag_2$, ist ein gallertartiger, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag, welcher in heissem Wasser löslich ist und beim Abkühlen sich in derselben Form wieder abscheidet (66).

Der Aethylester, $C_5H_3ON(COOC_2H_5)_2 + H_2O$, wird durch Einwirkung von Alkohol auf die in Schwefelsäure gelöste γ-Oxydipicolinsäure erhalten und aus der Reactionsflüssigkeit durch Wasser abgeschieden. Derselbe krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 81° schmelzen, und in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht der saure Aethylester; kurze, dicke, garbenförmig vereinigte Säulen vom Schmp. über 200° (66).

ββ'-Dichlor-γ-oxydipicolinsäure, Dichlorchelidammsäure,

$C_5\overset{\beta\beta'}{(Cl_2)}H\overset{\gamma}{O}N{<}\begin{matrix}COOH(\alpha) \\ COOH(\alpha')\end{matrix} + H_2O$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine

Lösung der γ-Oxydipicolinsäure in Kalilauge und scheidet sich nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors auf Zusatz von Salzsäure ab.

Die gechlorte Säure krystallisirt in feinen, durchsichtigen, büschelförmig angereihten Nadeln (schief rhombische Säulen), welche an der Luft verwittern und in heissem Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht ββ'-Dichlorpyridin (66).

Das Silbersalz, $C_7Cl_2NO_5Ag_3$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln.

Das Bleisalz, $(C_7Cl_2NO_5)_2Pb_3$, bildet Nadeln (aus Wasser).

ββ'-Dibrom-γ-oxydipicolinsäure, Dibromchelidammsäure,

$C_5(\overset{\beta\beta'}{Br_2})(H\overset{\gamma}{O})N\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH(\alpha)}{<COOH(\alpha')} + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die in Wasser suspendirte γ-Oxydipicolinsäure. Dieselbe krystallisirt in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, welche an der Luft verwittern, in Alkohol und in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurroth und scheidet, wenn concentrirt genug, sofort lange, roth gefärbte Nadeln des Eisensalzes ab. Beim Erhitzen für sich auf 200° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ββ'-Dibrompyridin (66, 67).

Das Silbersalz, $C_7HBr_2NO_5Ag_2$, bildet gebogene, verfilzte Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind.

ββ'-Dijod-γ-oxydipicolinsäure, Dijodchelidammsäure,

$C(\overset{\beta\beta'}{J_2})(H\overset{\gamma}{O})N\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH(\alpha)}{<COOH(\alpha')}$, wird durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung von γ-Oxydipicolinsäure in Kalilauge erhalten und aus der noch warmen Reactionsflüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden (66).

Die ββ'-Dijod-γ-oxydipicolinsäure bildet eine filzartige, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse (66), welche in kaltem und warmem Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nur wenig löslich sind. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth und scheidet feine, rothe Nadeln des Eisensalzes ab. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; das ββ'-Dijodpyridin bildet sich nicht.

Das Silber- und Bleisalz sind weisse Niederschläge.

ν-Methyl-γ-oxydipicolinsäure, Methylammonchelidonsäure,

$C_5H_2\overset{\gamma}{O}\underset{\displaystyle CH_3}{N}\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH(\alpha)}{<COOH(\alpha')}$, entsteht durch 5—6 stündiges Erhitzen von Chelidonsäure mit überschüssiger, wässriger, 5 proc. Methylaminlösung in Einschmelzröhren auf 100° und scheidet sich nach Entfernung des nicht in Reaction getretenen Methylamins auf Zusatz von Salzsäure ab (66).

Die ν-Methyl-γ-oxydipicolinsäure bildet glänzende Krystallkörner, welche in Wasser weit löslicher sind als die Ammonchelidonsäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv gelbe Färbung. Die Säure, welche beim Erhitzen auf etwa 180° in Methylpyridon und Kohlensäure zerfällt, wird durch Salzsäure bis 143° nicht angegriffen, durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur in ν-Methyl-ββ'-dibrom-γ-oxydipicolinsäure übergeführt (67).

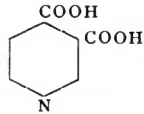
Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung der Säure als krystallinischer Niederschlag ab.

Das Chlorhydrat bildet kleine, glänzende Krystalle, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

ν-Methyl-ββ'-dibrom-γ-oxydipicolinsäure, durch Einwirkung von Brom auf die

Ammonchelidonsäure erhalten, spaltet sich beim Erhitzen auf 170° in Kohlensäure und in Methyldibrompyridon (67).

ν-Phenyl-γ-oxydipicolinsäure, Phenylammonchelidonsäure, $C_5H_2\overset{\gamma}{O}N\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH(\alpha)}{<COOH(\alpha')} + H_2O$ (N–C_6H_5), wird durch längeres Kochen von Chelidonsäure in wässriger Lösung mit Anilin erhalten und aus der Reactionsflüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden. Die Säure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche von kochenden Alkalien nicht angegriffen werden und beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Phenylpyridon übergehen Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

5. βγ-Pyridindicarbonsäure, Cinchomeronsäure, 

,

entsteht bei der Oxydation von Chinchonin (42), Chinchonidin (43) und Chinin (44) mittelst Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von sogen. β-Collidin (45) -(βAethyl-γ-methylpyridin), γ-Methylnicotinsäure (46), Isochinolin (47) und Dimethyloxyisochinolin (55a) mittelst Kaliumpermanganat. Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen der Carbocinchomeronsäure (αβγ) (48, 49, 50) für sich oder mit Eisessig, beim Erhitzen der Apophyllensäure (51) mit concentrirter Salzsäure auf 240° und neben β-Carbocinchomeronsäure beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure (52) auf 220°.

Darstellung. 1. Man kocht Chinin bezw. Chinoïdin (als harziges Nebenprodukt bei der Chininfabrikation erhalten) (1 Thl.) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 (25—30 Thle.) 2—3 Tage lang; die Reaction ist beendigt, sobald Ammoniak in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt. — Alsdann wird die Salpetersäure abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft; die sich ausscheidenden Krystalle werden nach 1—2 Tagen durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zur Reinigung in das Kalksalz verwandelt. Dieses wird durch Salpetersäure zerlegt und die sich abscheidende Säure durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt (44).

2. Man erhitzt αβγ-Pyridintricarbonsäure (aus Cinchoninsäure) in Antheilen von 5 Grm. in flachen Schalen so lange auf 120—125°, bis der Gewichtsverlust etwa 30% beträgt; die zurückbleibende Cinchomeronsäure wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt (53).

3. Man kocht αβγ-Pyridintricarbonsäure 2—3 Tage lang mit einem Gemisch von Eisessig (10 Thle.) und Essigsäureanhydrid (1 Thl.) (54).

Die Cinchomeronsäure scheidet sich aus Wasser in farblosen, körnigen Krystallen, aus salzsäurehaltigem Alkohol in Prismen oder rosettenförmig vereinigten, kurzen Nadeln ab, welche bei 258—259° (Skraup), 266—268° (v. Gerichten) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen; sie wird von Aether fast gar nicht, von Alkohol wenig und auch von siedendem Wasser nur in geringer Menge, von salpetersäurehaltigem Wasser etwas leichter aufgenommen. Die Cinchomeronsäure, welche durch Eisenvitriol nicht gefärbt wird, spaltet sich bei der Reduction mittelst Natriumamalgam in Cinchonsäure, $C_7H_8O_6$, und Ammoniak (vergl. Picolinsäure, pag. 606); beim Erhitzen mit Jodmethyl entsteht Apophyllensäure (s. u.). Die Säure giebt mit essigsaurem Kupfer erst beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag, der aber beim Erkalten wieder in Lösung geht. Das Kupfersalz kann nur durch längeres Kochen vollständig und dauernd abge-

schieden werden. (Charakteristische Reaction für Cinchomeron- und Isocinchomeronsäure.)

Durch den Zerfall der Cinchomeronsäure beim Erhitzen in Kohlensäure, Isonicotin- und Nicotinsäure ist die βγ-Stellung der Carboxylgruppen experimentell nachgewiesen.

Salze.

Natriumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COONa)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in wasserhellen Tafeln, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Das saure Salz, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COONa}$, scheidet sich in kleinen, körnigen Krystallen ab, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das Baryumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln.

Das Calciumsalz, $C_5H_3N(COO)_2Ca + 3H_2O$, bildet kleine Nadeln oder grössere, monokline Krystalle, die einmal ausgeschieden, in Wasser fast unlöslich sind.

Das Kupfersalz, $C_5H_3N(COO)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$, ist ein dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalze. Das neutrale Salz, $C_5H_3N(COOAg)_2$, ist ein weisser Niederschlag; das saure Salz, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOAg}{\diagdown COOH}$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5H_3N(COOH)_2 \cdot HCl$, bildet dicke, kurze, monokline Prismen, welche in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind und durch viel Wasser zersetzt werden.

Das Platinsalz, $[C_5H_3N(COOH)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, bildet gelbe Krystallblätter oder Prismen, welche in Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind.

Der Monomethylester, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COOCH_3}$, durch Auflösen des Cinchomeronsäureanhydrids in absolutem Holzgeist, Eindampfen der Lösung und Auflösen des Rückstandes in Chloroform erhalten, ist ein nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrender Syrup, welcher bei 152—154° schmilzt und gegen 170° ein Molekül Kohlensäure verliert; der Ester ist in Wasser, Alkohol, Benzol ziemlich leicht und ohne Veränderung löslich (55).

Der Monoäthylester, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COOC_2H_5}$, aus Cinchomeronsäure und Aethylalkohol wie der Methylester gewonnen, krystallisirt aus Benzol in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 131—132°; er verhält sich im übrigen wie der Methylester (55).

Das Silbersalz, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOAg}{\diagdown COOC_2H_5}$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln.

Cinchomeronsäureanhydrid, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}O$, entsteht durch 1—2stündiges Kochen von gepulverter Cinchomeronsäure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Eindunsten im Vacuum neben Aetzkalk in grossen, sechsseitigen Tafeln und Prismen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 77—78° schmelzen und bei 120° unter geringer Zersetzung zu sublimiren beginnen; die an der Luft durch Wasseraufnahme rasch verwitternden Krystalle sind in Chloroform und Benzol leicht löslich. Das Anhydrid wird durch Wasser in Cinchomeronsäure zurückverwandelt, während durch Einwirkung von Alkohol deren saure Ester entstehen (55).

Cinchomeronaminsäure, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CONH_2}{\diagdown COOH}$, nur einmal aus der wässrigen Lösung des Cinchomeronsäureimids erhalten, bildet verfilzte, mikroskopische Nädelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind (55).

Das Ammoniumsalz, $C_5H_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CONH_2}{\diagdown COONH_4}$, durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die heisse, benzolische Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid erhalten, bleibt nach dem

Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks als rein weisse, mikrokrystallinische Substanz zurück, welche in Wasser äusserst leicht löslich ist und bei 50—60° sintert, aber erst bei 228—229° schmilzt.

Das Silbersalz, $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CONH_2\\COOAg\end{smallmatrix}$, bildet weisse, lichtbeständige, mikroskopische Nädelchen, welche in Wasser schwer löslich sind.

Cinchomeronsäureamid, $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CONH_2\\CONH_2\end{smallmatrix}$ (?), durch Erhitzen des Cinchomeronsäureimids mit bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 110° erhalten, schmilzt unter Aufschäumen bei 175° (55).

Cinchomeronsäuredianilid, $C_5H_3N(CONHC_6H_5)_2$, aus Cinchomeronsäure (1 Thl.) und Anilin (4 Thle.), bildet schwach gelblich gefärbte Nädelchen vom Schmp. 199—206°; es ist in Alkohol und concentrirter Salzsäure leicht, in Benzol und Chloroform mässig, in verdünnter Salzsäure schwer, in Wasser und verdünntem Alkohol nicht löslich (55).

Cinchomeronsäurediphenylhydrazid, $C_5H_3N(CON_2H_2C_6H_5)_2$, wird durch Lösen von Cinchomeronsäure in siedendem Phenylhydrazin erhalten und aus dem Reactionsprodukt durch Zusatz von Aether als gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Das Diphenylhydrazid krystallisirt.

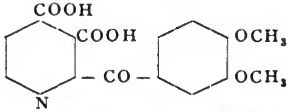
Cinchomeronsäureimid, $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!>\!NH$, wird durch Erhitzen von cinchomeronaminsaurem Ammonium auf 120° oder durch Schmelzen von neutralem cinchomeronsaurem Ammonium erhalten und aus dem Rückstande durch Sublimation abgeschieden. Das Imid bildet baumähnlich aneinandergereihte, lange Nadeln (durch Sublimation), oder mikroskopische, concentrisch zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 229—230°; es ist in Aether und Chloroform schwer löslich. Durch Kochen mit Wasser entsteht Cinchomeronaminsäure, saures cinchomeronsaures Ammonium und Cinchomeronsäure (55).

Die Imidnatriumverbindung ist eine gallertartige oder krystallinische Ausscheidung, welche an der Luft rasch zerfliesst.

Cinchomeronsäurephenylimid, $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!>\!NC_6H_5$, durch Sublimation des Cinchomeronsäuredianilids erhalten, bildet lange, gelbe, bei 212—215·5° schmelzende Nadeln, welche in Benzol und Chloroform sehr leicht, in heissem Alkohol leicht, in heissem Wasser, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen Cinchomeronsäure (55).

Cinchomeronsäurephenylhydrazid, $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!>\!N\cdot NHC_6H_5$ oder $C_5H_3N\!<\!\begin{smallmatrix}CONC_6H_5\\ |\\ CONH\end{smallmatrix}$, durch Erhitzen von Cinchomeronsäurediphenylhydrazid auf 100—110° erhalten, ist ein citronengelbes Pulver, welches oberhalb 260° schmilzt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Alkohol ausgenommen, schwer löslich ist (55).

Papaverinsäure, $C_{16}H_{13}NO_7$



, entsteht neben anderen Säuren (Veratrumsäure, Metahemipinsäure und α-Carbocinchomeronsäure) bei der Oxydation des Papaverins mittelst Kaliumpermanganat (55a).

Darstellung. Zu 30 Grm. fein gepulvertem Papaverin in einem Liter Wasser fügt man eine heisse Lösung von 200 Grm. Kaliumpermanganat in 3—4 Liter Wasser und fährt unter Einleiten von Kohlensäure so lange mit dem Kochen fort, bis die Lösung entfärbt ist. Man filtrirt und vereinigt mit dem Filtrate die wässrigen Auskochungen des Manganniederschlages, dem man durch siedenden Alkohol das unveränderte Alkaloïd entziehen kann. Das Filtrat wird soweit eingedunstet, dass in der Wärme noch alles gelöst bleibt; beim Erkalten krystallisirt das unverändert gebliebene, in die wässrige Lösung gegangene Papaverin aus. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und der gepulverte Salzrückstand wiederholt mit siedendem Alkohol erschöpft. Der Auszug wird verdunstet, in Wasser gelöst und so lange mit Salzsäure versetzt, als noch eine Abscheidung erfolgt. Das so erhaltene Gemisch von Papaverinsäure und Veratrumsäure lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol und Aether trennen; eine weitere Menge Papaverinsäure lässt sich noch aus den mit Alkohol erschöpften Salzmassen isoliren.

Die Papaverinsäure ist ein krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop rechtwinklig begrenzte Tafeln), welches bei 233° unter gleichzeitigem Zerfall in Pyropapaverinsäure (vergl. pag. 625) und Kohlensäure schmilzt; sie ist in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und absolutem Alkohol sehr schwer, in stark verdünntem Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, sowie in salzsäurehaltigem Wasser leichter löslich. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protecatechusäure. Die Papaverinsäure scheidet sich aus der wässrigen Lösung mit einem Molekül Krystallwasser ab, welches aber schon bei längerem Liegen an der Luft entweicht.

Kaliumsalze. Das neutrale Salz, $C_{16}H_{11}NO_7K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet farblose Blättchen, welche in Wasser äusserst leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind.

Das saure Salz, $C_{16}H_{12}NO_7K$, krystallisirt in kleinen Nadeln.

Das Baryumsalz, $C_{16}H_{11}NO_7Ba$, ist ein krystallinisches Pulver.

Das Calciumsalz, $C_{16}H_{11}NO_7Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$(?), ist ein Krystallpulver, das einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Kupfersalz, $[C_{16}H_{11}NO_7 \cdot Cu]_2 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$, bildet hellblaue Nadeln, welche bei 130° 5 Moleküle Wasser verlieren und pistaciengrün werden.

Das neutrale Silbersalz, $C_{16}H_{12}NO_7Ag_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet farblose, seideglänzende Nädelchen (aus heissem Wasser), welche bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser verlieren und in Wasser schwer löslich sind. Das saure Salz, $C_{16}H_{12}NO_7Ag + C_{16}H_{13}NO_7$, aus der freien Säure durch Versetzen mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Silber erhalten, bildet gelbliche, feine Nadeln oder citronengelbe Tafeln.

Der Monoäthylester, durch Kochen von Papaverinsäure mit Alkohol und Essigsäureanhydrid erhalten, bildet weisse, atlasglänzende, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 186—187° (55).

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}NO_7 \cdot HCl$, bildet wasserfrei orangerothe Körner oder mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser kleine, citronengelbe Krystalle.

Das Ketoxim, $C_{16}H_{14}N_2O_7$, krystallisirt in blendend weissen, bei 154—157° schmelzenden Nädelchen (aus absolutem Alkohol), welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; es wird von Salzsäure mit dunkelgelber, von kalter concentrirter Schwefelsäure mit tief dunkelrother Farbe aufgenommen.

Das Hydrazon, $C_{22}H_{21}N_3O_6$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 190°.

Nitropapaverinsäure, $C_{10}H_{12}N_2O_9 + H_2O$, entsteht beim Kochen von Papaverinsäure mit salpetrige Säure enthaltendem Eisessig; nachdem der Eisessig abdestillirt ist, kocht man den schwarzen Rückstand mit Wasser und entfärbt den Auszug mit Thierkohle.

Die Nitropapaverinsäure bildet schwach gelbe, bei 215° unter Schäumen schmelzende, radial angeordnete Nadeln, welche in Alkohol, Eisessig und kochendem Wasser leicht löslich sind und bei 125° wasserfrei werden. Das Silbersalz, $C_{16}H_{10}N_2O_9Ag_2$, ist ein fast weisses Krystallpulver.

Papaverinaminsäure (55).

Das Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf den Monäthylester der Papaverinsäure bezw. von gasförmigem Ammoniak auf das Anhydrid derselben Säure. Nadeln.

Das Silbersalz, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3O}{CH_3O}\!\!>\!C_6H_3\cdot CO\cdot C_5H_3N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH_2}{COOAg}$, krystallisirt in lichtbeständigen Nadeln.

Papaverinsäureanhydrid, durch Kochen der entsprechenden Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet kleine, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln, welche bei 169—170° schmelzen und durch Wasser in die Säure zurückverwandelt werden (55).

Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4 + H_2O$, $C_5H_3COOHNCH_3$, entsteht bei

$$\underset{CO\text{———————}O}{|\qquad\qquad\qquad|}$$

der Oxydation von Cotarnin mit Braunstein und Schwefelsäure (56) oder mit Salpetersäure (51, 57), sowie bei der Oxydation von Bromtarkonin mittelst Chromsäure und Schwefelsäure (51).

Synthetisch wird die Apophyllensäure durch Erhitzen von Cinchomeronsäure oder von $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure (im letztem Falle tritt gleichzeitige Abspaltung der in α-Stellung substituirten Carboxylgruppe ein) mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° erhalten (58).

Darstellung. Man kocht Cotarnin (1 Thl.) mit concentrirter Salpetersäure (1 Thl.) und Wasser (3 Thle.); die Reaction ist beendet, sobald aus der Lösung durch Kali kein Cotarnin mehr ausgefällt wird. Die Säure scheidet sich aus der Reactionslösung auf Zusatz von Alkohol-Aether ab (51).

Die Apophyllensäure krystallisirt aus kaltgesättigter Lösung in wasserhaltigen, farblosen, trimetrischen Rhombendodekaëdern, aus heiss gesättigter Lösung in wasserfreien, büschelförmig zusammengelagerten, kurzen Nadeln, die unter Zersetzung bei 241—242° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind; die wasserhaltige Modification verliert bei 120° ihr Krystallwasser. Die Apophyllensäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240—250° in Cinchomeronsäure und Chlormethyl. Auf diese Spaltung stützt sich die Annahme, dass die genannte Säure eine betaïnartige Verbindung ist.

Das Baryumsalz, $(C_8H_6NO_4)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich.

Silbersalze. Das normale Salz, $C_8H_6NO_4Ag$, ist ein in Wasser leicht lösliches Krystallpulver; das Salz, $C_8H_6NO_4Ag\cdot AgNO_3$, ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen explodirt.

Das Platinsalz, $(C_8H_7NO_4\cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, bildet kleine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

Bromapophyllensäure, $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Bromtarkonin (51).

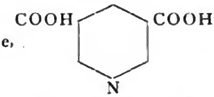
Darstellung. Man versetzt eine kalt gesättigte, wässrige Lösung vom Bromtarkoninchlorhydrat (5 Grm.) so lange mit Bromwasser (8—9 Grm. Brom enthaltend), bis ein gelber, auch bei längerem Stehen bleibender Niederschlag entsteht. Derselbe geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine braune Farbe annimmt; färbt sie sich dagegen blaugrün, so ist nicht genügend Brom zugesetzt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich die Bromapophyllensäure in braunen Krystallen ab, welche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden.

Die Bromapophyllensäure bildet farblose, derbe Prismen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 204—205° unter Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen; sie ist in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in Aether nicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung. Die Bromapophyllensäure, welche durch Einwirkung von Brom in Dibromapophyllin

übergeführt wird, zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 210° in Kohlensäure, Chlormethyl und eine Brompyridincarbonsäure (?). (Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche bei 199° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.)

Das Baryumsalz, $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + 3H_2O$, bildet kleine, weisse, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind; in der wässrigen Lösung erzeugen Blei-, Kupfer- und Silbersalze keine Fällungen.

Das Platinsalz, $(C_8H_6BrNO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen, hexagonalen Tafeln.

6. ββ'-Pyridindicarbonsäure, Dinicotinsäure, ,

entsteht durch Erhitzen der αββ'-Pyridintricarbonsäure (59, 60) und der αα'ββ'-Pyridintetracarbonsäure (61) für sich oder mit Eisessig, durch Reduction der αα'-Dichlordinicotinsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (62), sowie bei der Oxydation von ββ'-Dimethylpyridin (63) mittelst Kaliumpermanganatlösung.

Die Dinicotinsäure bildet kleine, zu sternförmigen Aggregaten gruppirte Krystalle (aus heissem Wasser) oder kleine, harte Prismen (aus Eisessig), welche in Wasser sehr schwer löslich sind, bei 318° (Dürkopf und Göttsch), bei 323° (Weber, Guthzeit und Dressel) schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren; zum Theil zerfällt sie beim Erhitzen schon bei niederer Temperatur, ohne zu schmelzen, in Nicotinsäure und Kohlensäure. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt.

Das Silbersalz, $C_5H_3N(COOAg)_2 + 1$ bezw. $1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein voluminöser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag.

Das Bleisalz, $C_5H_3N(COO)_2Pb + 2H_2O$, ist ein deutlich krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5H_3N(COOH)_2HCl + 2H_2O$, durch Auflösen der Säure in heisser, rauchender Salzsäure erhalten, krystallisirt beim Erkalten in langen, feinen, glänzenden, luftbeständigen Nadeln, welche durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

Das Platinsalz, $[C_5H_3N(COOH)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet orangerothe Nadeln, welche sich gegen Wasser wie das Chlorhydrat verhalten.

αα'-Dichlordinicotinsäure, $C_5H(\overset{\alpha\alpha'}{Cl_2})N{<}^{COOH\,(\beta)}_{COOH\,(\beta')}$, entsteht bei 5 bis 6stündigem Erhitzen von α'-Aethoxy-α-oxydinicotinsäure mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid in Einschmelzröhren auf 240—250° (62).

Die αα'-Dichlordinicotinsäure bildet farblose Krystalle (aus Aether durch Wasser gefällt), welche rasch erhitzt gegen 230° unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzen und in Aether, Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich sind.

Die Säure, welche durch längeres Kochen mit Wasser in αα'-Dioxydinicotinsäure (?) übergeht, löst sich leicht in verdünntem Ammoniak; in dieser Lösung erzeugen Silbernitrat und Bleiacetat weisse Fällungen, Eisenchlorid bezw. Kupferacetat gelbe bezw. grüne Fällungen. Erdalkalisalze, Zink-, Quecksilber-, Kobalt- nnd Ferrosalze verursachen keine Ausscheidungen.

Der Diäthylester, $C_5HCl_2N(COOC_2H_5)_2$, bildet dicke, bei 75—76° schmelzende, monokline Prismen (aus Ligroïn), welche in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig sowie in heissem Ligroin leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Mit Natriumalkoholat entsteht ein chlorfreier Ester, der beim Verseifen eine hochschmelzende Säure (αα'-Diäthoxydinicotinsäure ?) giebt.

α'-Aethoxy-α-oxydinicotinsäure, $C_5H(\overset{\alpha'}{O}C_2H_5)(\overset{\alpha}{O}H)N\begin{matrix}\diagup COOH\ (\beta)\\ \diagdown COOH(\beta')\end{matrix}$ wird durch 2—3stündiges Kochen der unten erwähnten Estersäure mit überschüssiger 10proc. Kalilauge, Ausfällen durch Salzsäure, Absaugen und Trocknen des entstandenen Niederschlages erhalten (62).

Die α'-Aethoxy-α-oxydinicotinsäure krystallisirt aus Aceton in kleinen, weissen, zu Wärzchen vereinigten Nädelchen, welche bei 181—182° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen; aus Wasser krystallisirt sie mit einem Molekül Krystallwasser. Die Säure ist in heissem Aceton ziemlich leicht, in Ligroïn, Benzol und Chloroform nicht löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Glutaconsäure, Salmiak und Chloräthyl, beim Erhitzen mit einem Gemenge von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bildet sich αα'-Dichlordinicotinsäure.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Zinkacetat, Cadmiumsulfat und Bleiacetat weisse, schwer lösliche Fällungen.

Das Kupfersalz ist ein smaragdgrüner Niederschlag.

Das Nickelsalz ist löslich. Das Kobaltsalz scheidet sich beim Erhitzen als rosenrothe Fällung ab, welche aber beim Erkalten wieder in Lösung geht.

Das Silbersalz, $C_9H_7O_6NAg_2$, ist sehr unbeständig.

Der Monoester, $C_5H(\overset{\alpha'}{O}C_2H_5)(\overset{\alpha}{O}H)N\begin{matrix}\diagup COOH\ \ (\beta)\\ \diagdown COOC_2H_5(\beta')\end{matrix}$, entsteht beim Schütteln von Aethoxypyrondicarbonsäureester mit verdünntem Ammoniak und scheidet sich beim Uebersättigen der Reactionslösung mit Salzsäure als äusserst voluminöser, weisser Niederschlag ab.

Der Ester krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Aceton in weissen, glänzenden, verfilzten, bei 159—160° schmelzenden Nadeln, welche in Aceton, Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Aether etwas schwieriger, in Wasser schwer, in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind.

Beim Kochen mit 10 proc. Kalilauge und Ausfällen durch Salzsäure entsteht die α'-Aethoxy-α-oxydinicotinsäure, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bildet sich der Diäthylester und α'-Aethoxy-α-oxypyridin (?) (62).

Das Silbersalz, $C_{11}H_{12}O_6NAg$, ist ein voluminöser, beim Kochen etwas krystallinisch werdender, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

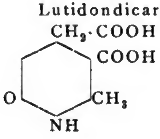
Die Acetylverbindung, $C_{13}H_{15}O_7N$, durch mehrstündiges Erhitzen der Estersäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° erhalten, ist eine weisse, bei 99—100° schmelzende Krystallmasse, welche in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich ist. Dieselbe wird durch Wasser in der Wärme schnell in ihre Componenten zerlegt (62).

Der Diäthylester, $C_5H(\overset{\alpha'}{O}C_2H_5)(\overset{\alpha}{O}H)N(COOC_2H_5)_2\ (\beta\beta')$, entsteht durch Erhitzen des Monoesters über seinen Schmelzpunkt (neben α'-Aethoxy-α-oxypyridin), durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des genannten Esters, sowie durch Einwirkung von Jodäthyl auf dessen Silbersalz (62).

Der Diäthylester bildet lange, glänzende Fasern (aus Benzol), asbestartige Nadeln (aus Alkohol), welche bei 80—81° schmelzen und in Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich sind; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht die α'-Aethoxy-α-oxydinicotinsäure.

Anhang.

Lutidondicarbonsäure, Pseudolutidostyrildicarbonsäure, $C_9H_9NO_5$



, wird durch 3—4maliges Abdampfen von roher Citracumal-

säure, $C_5HO_2\begin{cases}CH_2\cdot COOH\\ COOH\\ CH_2\cdot COOH\end{cases}$, mit concentrirtem Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz erhalten und aus dem Reactionsprodukt durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Das sich abscheidende, dunkelgraue Krystallpulver wird zur Reinigung in Sodalösung aufgenommen, bei 50° mit Thierkohle entfärbt und durch Ansäuern wieder ausgefällt (68).

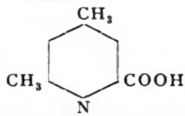
Die Lutidondicarbonsäure bildet ein schneeweisses, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver oder feine Nadeln (aus heissem Wasser), welche bei 200—201° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in kaltem Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich sind; sie wird von concentrirter Salzsäure, aber nicht von verdünnten Säuren aufgenommen. Bei der trocknen Destillation entsteht Pseudolutidostyril (68).

Das Silbersalz, $C_9H_7Ag_2NO_5$, ist ein weisser Niederschlag.

Pyridincarbonsäuren mit drei Seitenketten.*)

A. Dimethylpyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_2(CH_3)_2NCOOH$.

Von den 16 theoretisch möglichen Isomeren sind 5 bekannt.

1. α'γ-Dimethylpicolinsäure, $C_8H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$, ,

entsteht neben der α'-Methyllutidinsäure und α'γα-Pyridintricarbonsäure bei der Oxydation des symm. Trimethylpyridins mittelst Kaliumpermanganatlösung. Die

---

*) 1) ALTAR, Ann. chem. pharm. 237, pag. 182. 2) DÜRKOPF u. GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 685 u. 1113. 3) WEISS, Ber. 1886, pag. 1305. 4) COLLIE, Ann. chem. pharm. 226, pag. 310; Ber. 1885, Rf. pag. 25; Ber. 1887, pag. 445. vergl. NIEME u. v. PECHMANN, Ann. chem. pharm. 261, pag. 206. 5) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1887, pag. 161. 6) CONRAD u. LIMPACH, Ber. 1887, pag. 947. 7) KNORR, Ber. 1887, pag. 1397. 8) CONRAD u. ECKHARDT, Ber. 1889, pag. 83. 9) MICHAEL, Ber. 1886, pag. 2020. 10) CANZONERI u. SPICA, Gazz. chim. 1886, pag. 488; Jahresber. 1884, pag. 1118. 11) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1880, pag. 1640; Ber. 1881, pag. 645; Rec. des trav. chim. 2, pag. 1; Ber. 1883, pag. 1382. 12) KÖNIGS, Ber. 1880, pag. 912; Ber. 1881, pag. 103. 13) DÜRKOPF u. SCHLAUGK, Ber. 1888, pag. 832 u. 2706, vergl. WAAGE, Monatsh. für Chem. 1883, pag. 708 sowie HOPPE, Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 634. 14) BÖTTINGER, Ann. chem. pharm. 188, pag. 329; Ber. 1880, pag. 2032 u. 2048; Ber. 1884, pag. 53 u. 95. 15) DÜRKOPF, Ber. 1888, pag. 2713. 16) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 9; Ber. 1887, Rf. pag. 633. 17) MICHAEL, Ber. 1885, pag. 2026. 19) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ann. chem. pharm. 204, pag. 81; Ber. 1879, pag. 158 u. 1287; Ber. 1880, pag. 152; vergl. auch WEIDEL, Ann. chem. pharm. 173, pag. 101; Ber. 1879, pag. 415 20) RAMSAY u. DOBBIE, Journ. Chem. Soc. 35, pag. 189. 21) GOLDSCHMIDT, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 376, 397, 958; Ber. 1885, Rf. pag. 449. 22) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 184; Ber. 1879, pag. 2331; Ann. chem. pharm. 201, pag. 308. 23) WEIDEL u. COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 845; 1881, pag. 577. 24) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 600. 25) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 410. 26) FÜRTH, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 416; Ber. 1881, pag. 2251. 27) WEISS, Ber. 1886, pag. 1309. 28) BÖTTINGER, Ber. 1880, pag. 2048. 29) BÖTTINGER, Ber. 1881, pag. 90 u. 133. 30) VOIGT, Ann. chem. pharm. 228, pag. 29; Ber. 1885, Rf. pag. 279. 31) BÖTTINGER, Ber. 1884, pag. 92. 32) PFEIFFER, Ber. 1887, pag. 1347. 33) NIEME u. v. PECHMANN, Ann. chem. pharm. 261, pag. 206; Ber. 9, 1891, Rf. pag. 123. 34) KRAMER, Ber. 1891, pag. 1914.

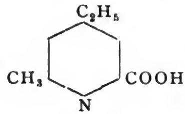
Isolirung aus dem erhaltenen Säuregemenge gelingt mit Hilfe des leicht löslichen Platindoppelsalzes (1).

Die α'γ-Dimethylpicolinsäure bildet kleine, farblose, bei 153° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich sind und einen intensiv bitteren Geschmack besitzen; sie reagirt schwach sauer und zerfällt beim Glühen mit Aetzkalk in αγ-Dimethylpyridin und Kohlensäure. Mit Eisenvitriol entsteht eine rothgelbe Färbung.

Die Metallsalze sind alle in Wasser sehr leicht löslich.

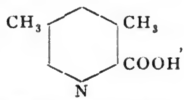
Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet mikrokrystallinische, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_5OH$, krystallisirt in derben, rothen, zu Drusen vereinigten Prismen (aus alkoholischer Lösung), welche an der Luft rasch 2 Mol. Alkohol verlieren und bei 221° schmelzen.

α'-Methyl-γ-äthylpicolinsäure, $C_9H_{11}NO_2$, 

, wird neben der α'-Methyllutidinsäure und α'γα-Pyridintricarbonsäure bei der Oxydation des αα'-Dimethyl-γ-äthylpyridins mittelst Kaliumpermanganatlösung erhalten; die Trennung von den anderen Oxydationsprodukten gründet sich auf die leichte Löslichkeit ihres Platindoppelsalzes (1).

Das Platinsalz, $(C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothe Prismen, welche bei 194—195° unter Gasentwicklung schmelzen.

2. β'β-Dimethylpicolinsäure, $C_8H_9NO_2$, 

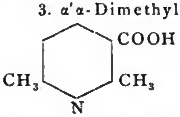
, wird durch gemässigte Oxydation von α-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin mittelst 2proc. Kaliumpermanganatlösung erhalten; die Reindarstellung geschieht durch Ueberführung in das Silber- und Kupfersalz, aus dem die Säure in der üblichen Weise durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden wird (2).

Die β'β-Dimethylpicolinsäure ist eine weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche bei 150—151° schmilzt; bei der Destillation mit Aetzkalk entsteht ββ'-Dimethylpyridin.

Das Silbersalz ist ein weisser, voluminöser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag; das Kupfersalz ist ebenfalls schwer löslich.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + C_2H_5OH$, krystallisirt in feinen Nadeln (aus absolutem Alkohol), welche in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind und sich gegen 260° allmählich zersetzen.

3. α'α-Dimethylnicotinsäure, $C_8H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$



, bildet sich beim Destilliren von αα'-Dimethyldinicotinsäure im Wasserstoffstrom; die Reindarstellung gelingt durch das Chlorhydrat (3).

Die α'α-Dimethylnicotinsäure, durch Schütteln mit Silberoxyd aus dem Chlorhydrat abgeschieden, krystallisirt in feinen, bei 160° schmelzenden Nädelchen, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $C_5H_2(CH_3)_2NCOOAg$, ist ein undeutlich krystallinischer, etwas lichtempfindlicher Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$, bildet kleine, luftbeständige, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in orangefarbenen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Der Aethylester entsteht beim Destilliren des α'α-Dimethyldinicotinsäuremonoäthylesters; schwach gelbgefärbtes, bei etwa 240° siedendes Oel.

α'α-Dimethyl-γ-oxynicotinsäure, $C_8H_9NO_3 + H_2O$, $C_5H_2\overset{\gamma}{O}(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2$ $NCOOH(\beta)$, aus dem entsprechenden Aethylester durch Verseifen erhalten, bildet kleine, bei 246—247° schmelzende Nädelchen (4).

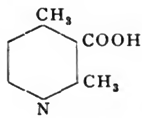
Der Aethylester, $C_5H_2O(CH_3)_2NCOOC_2H_5$, entsteht bei der Destillation des Paraamidoacetessigesters; flache Nadeln vom Schmp. 160°.

ν-Phenyl-α'α-dimethyl-γ-oxynicotinsäure, Phenyllutidonmonocarbonsäure, $C_5H_2\overset{\gamma}{O}(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2NCOOH(\beta)$, entsteht beim Erhitzen von ν-Phenyl-
$\qquad\qquad | \\ \qquad\quad C_6H_5$
α'α-dimethyl-γ oxydinicotinsäure auf ihren Schmp. 227° (5), neben Oxychinaldin beim Erhitzen des Phenylamidocrotonsäureesters für sich auf 240° oder mit Jodmethyl (8) in Einschmelzröhren auf 130—140°; in letztem Falle entsteht nur der Ester.

Die Phenyllutidonmonocarbonsäure bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), welche je nach der Art des Erhitzens bei 257° bezw. bei 265—267° unter gleichzeitigem Verfall in Kohlensäure und Phenyllutidon schmelzen; sie wird von kochendem Wasser fast gar nicht, von siedendem Alkohol nur wenig aufgenommen.

Das Silbersalz ist ein weisser, sehr schwer löslicher, aus mikroskopisch kleinen, rautenförmigen Täfelchen bestehender Niederschlag.

Das Kupfersalz scheidet sich in der Kälte beim Reiben als himmelblauer, krystallinischer Niederschlag ab (8).

4. αγ-Dimethylnicotinsäure, $C_8H_9NN_2 + 2H_2O$, 

.

Das sich beim Verseifen des Aethylesters (längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali) zunächst bildende Kaliumsalz verwandelt sich beim Eindampfen in wässriger Lösung mit Salzsäure in das Chlorhydrat, welches dem trockenen Rückstand durch siedenden, absoluten Alkohol entzogen wird. Dasselbe wird in der üblichen Weise durch Silberoxyd zerlegt (9) (vergl. Aethylester).

Die αγ-Dimethylnicotinsäure bildet klare, luftbeständige, bei 166° schmelzende Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind; sie gleicht in ihren Eigenschaften der α'γα-Trimethylnicotinsäure. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Carbocinchomeronsäure, bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Aetzkalk αγ-Lutidin.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten, luftbeständigen Tafeln oder Prismen vom Schmp. 166°.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet rothgelbe, mässig lösliche Prismen vom Schmp. 216°.

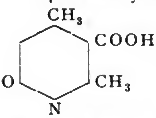
Der Aethylester, $C_5H_2(CH_3)_2NCOOC_2H_5$, entsteht durch Vermischen von Acetessig-

ester (130 Grm.), Aldehydammoniak (61 Grm.) und Acetaldehyd (50 Grm.) und längeres Erwärmen des Reactionsprodukts auf 100°. Der durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Produkten befreite Ester wird in Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die weitere Reinigung geschieht durch fraktionirte Destillation. Ausbeute 25 § (9).

Der Aethylester ist ein farbloses, schwach riechendes Oel, welches bei 246—248° siedet und sich beim Aufbewahren dunkler färbt; er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden (4).

Das Platinsalz dieses Esters $(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet dünne, spiessförmige, bei 191° schmelzende Prismen, welche in Wasser und in starkem Alkohol schwer löslich sind.

αγ-Dimethyl-α'-oxynicotinsäure, Lutidoncarbonsäure, $C_8H_9NO_3$,



, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das ursprüngliche Condensationsprodukt des Acetessigesters, welches nach HANTZSCH eine ätherartige Verbindung der Isodehydracetsäure mit ihrem Aether ist [vergl. Pyron (33).]

Darstellung. 50 Grm. des erwähnten Condensationsprodukts des Acetessigesters werden in einem verschliessbaren Stöpselglase mit etwa 200 Cbcm. concentrirtem Ammoniak übergossen; nach 48 stündigem Stehen wird der Inhalt der Flasche auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und der Rückstand mit soviel conc. Salzsäure versetzt, dass der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Aus dem Filtrat wird die Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt.

Die αγ-Dimethyl-α'-oxynicotinsäure ist vermuthlich mit einer der von COLLIE aus Amidoacetessigester hergestellten Dimethyloxypyridincarbonsäuren (s. u.) identisch; sie schmilzt bei 256—258° und spaltet sich dabei in Kohlensäure und Pseudolutidostyril.

5. Dimethylpyridinmonocarbonsäure von unbekannter Constitution wird durch Verseifen des Aethylesters mittelst alkoholischem Kali erhalten (10); seideglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet durchsichtige Rhomboëder, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche sich vor dem Schmelzen zersetzen.

Der Aethylester, durch 12 stündiges Erhitzen von Acetessigester (30 Grm.), Formamid (5 Grm.) und Chlorzink (30 Grm.) auf 100° erhalten, ist ein dickflüssiges, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, welches einen angenehmen Geruch besitzt und bei 260° siedet.

Anhang.

αγ-Dimethyl-?-oxy-pyridinmonocarbonsäuren,

$$C_5H\overset{(?)}{(OH)}\overset{\alpha\gamma}{(CH_3)_2}NCOOH.$$

1. Oxylutidinmonocarbonsäure, $C_8H_9NO_3$, wird aus dem Kaliumsalz (durch Erhitzen des Aethylesters mit starker Potaschelösung erhalten) durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden; sie bildet ein krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen auf 300° in Pseudolutidostyril und Kohlensäure zerfällt (4).

Der Aethylester, $C_{10}H_{13}NO_3$, tritt beim Erhitzen des Amidoacetessigesterchlorhydrats auf; feine, ausserordentlich beständige Nadeln vom Schmp. 137°.

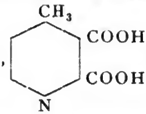
2. Oxylutidinmonocarbonsäure, $C_8H_9NO_3$, aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in blattartigen Tafeln,

welche bei 180° schmelzen und dabei in Pseudolutidostyril und Kohlensäure zerfallen (4).

Der Aethylester, $C_{10}H_{13}NO_3$, entsteht beim Erhitzen von Acetessigsäureamidchlorhydrat mit dem Amid selbst. Krystalle vom Schmp. 165°. Beim Erhitzen mit kaustischem Kali entsteht das Kaliumsalz der Säure.

B. Methylpyridindicarbonsäuren, $C_5H_2(CH_3)N(COOH)_2$.

Von den 16 theoretisch möglichen Isomeren sind 4 bekannt.

1. γ-Methylchinolinsäure, $C_8H_7NO_4$, , wird durch Oxydation von Lepidin (γ-Methylchinolin) mittelst Kaliumpermanganatlösung erhalten und durch das Bleisalz isolirt (11, 12).

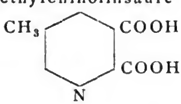
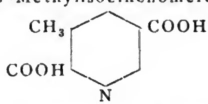
Die γ-Methylchinolinsäure bildet glänzende, weisse, rhombische, tafelartig ausgebildete Krystalle (aus Wasser), welche gegen 186° unter Zersetzung schmelzen und in kaltem Wasser (1 Thl. Säure löst sich in 118 Thle. Wasser von 10°), Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht die entsprechende Tricarbonsäure, beim Erhitzen mit Eisessig γ-Methylnicotinsäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindet.

Das saure Kaliumsalz, $C_5H_2(CN_3)N\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH}{<COOK} + 3H_2O$, scheidet sich in der Kälte in salpeterähnlichen Krystallen ab. Ein in Nadeln krystallisirendes Salz mit 2 Mol. Krystallwasser scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Aether-Alkohol aus.

Das Baryumsalz ist ein ziemlich schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_5H_2(CH_3)N(COOAg)_2 + H_2O$, ist ein gallertartiger Niederschlag, welcher sich bald in ein Krystallpulver umwandelt.

Das Kupfersalz, ein lichtblauer, in Wasser nicht löslicher Niederschlag.

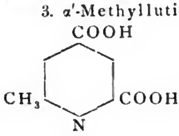
2. β'-Methylchinolinsäure oder β'-Methylisocinchomeronsäure, $C_8H_7NO_4$,  oder , entsteht neben ββ'-Dimethylpicolinsäure und α-Carbodinicotinsäure bei der gemässigten Oxydation von α'-Aethyl-ββ'-dimethylpyridin mittelst Kaliumpermanganatlösung (2, 13).

Die Säure ist ein äusserst zartes, rein weisses, seideglänzendes Krystallpulver, welches aus kleinen, dünnen, rhombischen Schüppchen vom Schmp. 223° besteht; sie ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 225° entsteht β-Methylnicotinsäure.

Das Kupfersalz fällt erst beim Erwärmen vollständig aus; himmelblaues, in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

3. α'-Methyllutidinsäure, Uvitoninsäure, $C_8H_7NO_4$

, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak

auf Brenztraubensäure bezw. von Brom auf imidobrenztraubensaures Ammoniak und bei der Oxydation des symm. Trimethylpyridins (1, 15) des symm. Parvolins (1) mittelst Kaliumpermanganatlösung.

Die Uvitoninsäure ist ein weisses, mehliges Pulver, welches aus kleinen, sechsseitigen Blättchen oder aus kleinen Nadeln besteht; sie schmilzt und zersetzt sich bei 282° (BÖTTINGER), bei 274° (ALTAR), verkohlt gegen 250° (DÜRKOPF). Sie ist in kochendem Wasser sehr schwer, in siedendem Benzol spurenweise, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich. Die Uvitoninsäure wird von heissem Anilin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Phenol, Glycerin, von conc. Schwefelsäure leicht und ohne Farbenreaction aufgenommen. Die wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenvitriol eine gelblich-rothe Färbung.

Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung entsteht die entsprechende Pyridintricarbonsäure, bei der Destillation ihres Kalksalzes mit Natronkalk bildet sich α-Methylpyridin.

Salze.

Das saure Ammoniumsalz ist ein weisses, kreideartiges Pulver, welches beim Erwärmen Ammoniak verliert.

Das Baryumsalz, $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln (ALTAR).

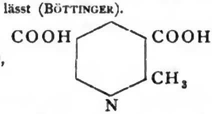
Das Calciumsalz, $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Ca + 6H_2O$, ist ein amorpher Niederschlag. Das Salz, $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Ca + 4H_2O$, bildet derbe Prismen oder Nadeln.

Das Silbersalz, $C_5H_2(CH_3)N(COOAg)_2 + H_2O$, ist ein gelatinöser, in Wasser nicht löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz, $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Cu + 3\frac{1}{2}$ bis $4H_2O$, ist ein bläulich-grüner, krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser kaum löslich ist. Das basische Salz hat die Zusammensetzung $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Cu + Cu(OH)_2 + 9H_2O$ (ALTAR).

Der Aethylester, durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit Jodäthyl auf 130° erhalten, ist ein Oel, welches sich in kleinen Mengen destilliren lässt (BÖTTINGER).

4. α-Methyldinicotinsäure, $C_8H_7NO_4 + H_2O$,



entsteht beim Erhitzen von α-Methylcarbodinicotinsäure auf 150°; sie bildet flockige Massen oder kugelig gruppirte Nadeln, welche bei 235° sich bräunen und bei 245—250° unter Zersetzung schmelzen. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure giebt mit Eisenvitriol keine Färbung. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht die entsprechende Pyridintricarbonsäure (16).

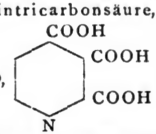
Das Bleisalz, $C_5H_2(CH_3)N(COO)_2Pb + 2H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_8H_7NO_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet durchsichtige Krystalle, welche beim Erhitzen auf 160° das Krystallwasser und die Salzsäure entlassen.

C. Pyridintricarbonsäuren, $C_5H_2N(COOH)_3$.

Die 6 von der Theorie vorausgesehenen Isomeren sind bekannt.

1. αβγ-Pyridintricarbonsäure, α-Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$,



, entsteht bei der Oxydation von γ-Methylchinolinsäure (11) bezw. αγ-Dimethylnicotinsäure (18), von γ-Methylchinolin (11), Chinin, Cinchonin (19), Chinidin, Cinchonidin (19, 20) und Papaverin (21) mittelst

Kaliumpermanganatlösung und auf dieselbe Weise aus Cinchoninsäure (22) (Py-γ-Chinolincarbonsäure), α- und β-Oxycinchoninsäure (23), Chininsäure (Paramethoxycinchoninsäure) (24).

Darstellung. Man kocht Cinchonidin oder Chinidin (in alkalischer Lösung) mit Kaliumpermanganatlösung so lange, wie diese noch einwirkt. Es ist vortheilhaft, das Oxydationsmittel in kleinen Portionen einzutragen und mit einem neuen Zusatz bis zur Entfärbung der Reactionsflüssigkeit zu warten. Das Filtrat vom Braunstein wird mit Salpetersäure neutralisirt und durch Eindampfen von dem entstandenen Salpeter befreit. Die in der Mutterlauge bleibende Säure wird in das Baryumsalz (durch Fällen mit Baryumnitrat) verwandelt und aus diesem durch genaue Neutralisation mittelst Schwefelsäure abgeschieden. Die weitere Reinigung von der zugleich entstehenden Oxalsäure geschieht durch wiederholte Krystallisation aus Wasser (HOOGEWERFF und VAN DORP).

Die α-Carbocinchomeronsäure bildet durchsichtige, tafelförmige Krystalle, welche bei 115—120° ihr Krystallwasser verlieren und bei raschem Erhitzen bei 249—250° (SKRAUP), 244—250° (HOOGEWERFF und VAN DORP) unter Zersetzung schmelzen; sie ist in Alkohol und in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 Thl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 83·9° Wasser von 15°), in heissem leicht, in Aether und Benzol fast nicht löslich. Eisenvitriol erzeugt in der wässrigen, concentrirten Lösung eine blutrothe, in der verdünnten eine rothgelbe Färbung. Beim Erhitzen auf 180° oder besser beim Kochen mit Eisessig entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Cinchomeronsäure, beim Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° bildet sich, gleichfalls unter Abspaltung von Kohlensäure, Apophyllensäure, bei der Reduction mittelst Natriumamalgam entsteht Cinchonsäure, $C_7H_6O_5$.

Das Kaliumsalz, $C_5H_2N(COOK)_3 + 3H_2O$, bildet glänzende, zerfliessliche Blättchen, welche in Alkohol nicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ba_3 + 12$ oder $16H_2O$, ist ein fast unlöslicher Niederschlag.

Das neutrale Calciumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 13H_2O$ (SKRAUP) + 14 (HOOGEWERFF und VAN DORP), bildet in Wasser schwer lösliche Warzen, welche erst bei 250° wasserfrei werden; das saure Salz, $C_5H_2N\langle^{(COO)_2Ca}_{COOH} + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus dem neutralen Salz durch Einwirkung von Essigsäure erhalten, ist eine fasrige, krystallinische Masse.

Das Cadmiumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Cd_3 + 6H_2O$, ist ein in Wasser nicht löslicher krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalze.

Das neutrale Salz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Cu_3 + 9H_2O$, ist ein hellblauer, schleimiger Niederschlag.

Das saure Salz, $C_5H_2N\langle^{(COO)_2Cu}_{COOH} + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in hellblauen, mikroskopischen, hexagonalen Prismen.

Das übersaure Salz, $C_5H_2N\langle^{(COO)_2Cu}_{COOH} + C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$, entsteht durch Versetzen der Säure in Gegenwart von etwas Salzsäure mit Kupferchlorid.

Silbersalze.

Das neutrale Salz, $C_5H_2N(COOAg)_3 + 2H_2O$, ist ein amorpher Niederschlag.

Das saure Salz, $C_5H_2N\langle^{(COOAg)_2}_{COOH} + H_2O$, entsteht beim Umkrystallisiren des neutralen Salzes aus heisser Salpetersäure, sowie beim Fällen der freien Säure mit Silbernitrat.

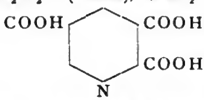
Das übersaure Salz, $C_5H_2N\langle^{COOAg}_{(COOH)_2} + C_5H_2N(COOH)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet sich beim Eindampfen des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure; zugespitzte Säulchen.

Das Chlorhydrat, $C_5H_2N(COOH)_3 \cdot HCl$, ist ein Krystallpulver, welches beim Liegen an der Luft Salzsäure abgiebt.

Der Aethylester bildet Krystalle.

Carbocinchomeronsäurechlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure erhalten, ist eine unter 40 Millim. Druck bei 205—206° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser sofort in ihre Componenten zerlegt wird.

2. β'βα-Pyridintricarbonsäure, α-Carbodinicotinsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Weber), $+ 2H_2O$, (Dürkopf und Schlaugk, Dürkopf und Göttsch),



, entsteht bei der Oxydation der α-Methyldinicotinsäure (16), sowie des α'-Aethyl-ββ'-dimethylpyridins (2, 13), mit Kaliumpermanganatlösung.

Die α-Carbodinicotinsäure bildet harte, kugelige Krystallaggregate, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig schwer löslich sind und bei 318° (Dürkopf und Göttsch), 318·7° (corr.) (Dürkopf und Schlaugk), 323° (Weber) schmelzen.

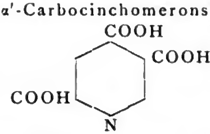
Die β'βα-Tricarbonsäure zerfällt bereits bei längerem Erhitzen auf 150° in Kohlensäure und Dinicotinsäure, deren Schmelzpunkt deshalb auch der Schmelzpunkt der α-Carbodinicotinsäure ist. Mit Eisenvitriol entsteht eine blutrothe Färbung, mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung.

Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ba_3 + 5H_2O$. Das Calciumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das Kupfersalz fällt schon in der Kälte aus; blaugrüner, in Wasser fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das saure Silbersalz, $C_5H_2N\begin{smallmatrix}\diagup(COOAg)_2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in grossen, rosettförmig vereinigten Blättern.

3. α'γβ-Pyridintricarbonsäure, α'-Carbocinchomeronsäure, Berberonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$,



, entsteht bei der Oxydation von Berberin mittelst concentrirter Salpetersäure (25, 26).

Darstellung. Man übergiesst Berberin (1 Thl.) mit concentrirter Salpetersäure (8 bis 10 Thle.) und mässigt die alsbald eintretende, heftige Reaction durch Kühlen mit Wasser; darauf kocht man dieses Reactionsgemisch so lange als noch Dämpfe von salpetriger Säure entweichen. Beim Eindunsten der Lösung hinterbleibt ein Syrup, der nach einigen Tagen zum Theil krystallinisch erstarrt. Die Säure wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und aus Wasser umkrystallisirt; zur weiteren Reinigung verwandelt man dieselbe in das Kalksalz, welches durch verdünnte Salzsäure zerlegt wird.

Die α'-Carbocinchomeronsäure bildet trikline Prismen, welche bei 243° unter Zersetzung schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; sie wird von siedendem Alkohol nur in geringer Menge, von Aether, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol blutroth gefärbt. Beim Erhitzen der Säure, bezw. ihrer Kaliumsalze auf höhere Temperatur entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Nicotin- und Isonicotinsäure, beim Erhitzen mit Eisessig auf 140° bildet sich, gleichfalls unter Kohlensäureabspaltung, Cinchomeronsäure.

Kaliumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_2N(COOK)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in grossen,

glänzenden, zerfliesslichen Prismen, welche in kaltem Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich sind.

Das saure Salz, $C_5H_2N<^{(COOK)_2}_{COOH} + 3H_2O$, bildet glänzende, rhombische Tafeln.

Das saure Salz, $C_5H_2N<^{COOK}_{(COOH)_2} + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet gelbliche, glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in absolutem Alkohol nicht löslich sind.

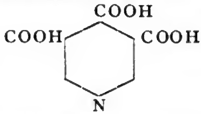
Das Calciumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 8H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, die, einmal abgeschieden, in Wasser fast unlöslich sind.

Das Cadmiumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Cd_3 + 4H_2O$, bildet atlasglänzende, verfilzte Nadeln, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Das Silbersalz, $C_5H_2N(COOAg)_3$, ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Das Chlorhydrat ist eine krystallisirte Verbindung, die sich schon bei 100° zersetzt.

4. β'γβ-Pyridintricarbonsäure, β'-Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 3H_2O$,



, entsteht neben Cinchomeronsäure beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure auf 220°, bis der Gewichtsverlust 2 Mol. Kohlensäure entspricht (16). Den verbleibenden Rückstand verwandelt man in das Silbersalz und scheidet aus diesem die Säuren durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure ab. Die Trennung der beiden Säuren von einander gründet sich auf die leichtere Löslichkeit der β'-Carbocinchomeronsäure.

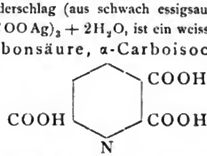
Die β'γβ-Pyridintricarbonsäure bildet farblose, tafelförmige Blättchen, welche bei 115° ihr Krystallwasser verlieren und bei 261° unter Verkohlung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Blei- und Mercurisalzen weisse, amorphe, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weisse, krystallinische Fällungen.

Das Kupfersalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Cu_3 + 2C_5H_2N<^{COOH}_{(COO)_2Cu} + 24H_2O$, ist ein dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag (aus schwach essigsaurer Lösung).

Das Silbersalz, $C_5H_2N(COOAg)_3 + 2H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

5. α'βα-Pyridintricarbonsäure, α-Carboisocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$,



, entsteht durch Oxydation von αα'-Dimethylnicotinsäure und Chinaldinsäure (34) mittelst Kaliumpermanganatlösung. Die Isolirung und Reindarstellung geschieht durch das Silbersalz.

Die α-Carboisocinchomeronsäure hinterbleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure als Syrup, welcher zum Theil sich auf Zusatz von absolutem Alkohol in feine Blättchen umwandelt; sie ist in Wasser sehr leicht löslich, und schmilzt etwas über 100° in ihrem Krystallwasser. Diese Tricarbonsäure beginnt über 130° erhitzt unter Schäumen Kohlensäure abzugeben und ist bei 240° vollständig zersetzt; beim Erhitzen des sauren Kaliumsalze sauf 160° entsteht Isocinchomeronsäure.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure erzeugt in Silber-, Quecksilberoxydul-, Blei-, Zinn-, Calcium- und Baryumsalzen weisse, beim Kochen dichter werdende Fällungen.

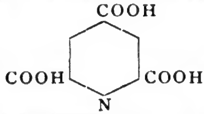
Kupferacetat giebt erst nach längerem Kochen einen olivgrünen, nicht krystallinischen Niederschlag, Eisenchlorid eine gelblich weisse Fällung; Eisenoxydulsalze rufen eine carminrothe Färbung hervor, die bald einen Stich in's Gelbliche erhält.

Das saure Kaliumsalz, $C_5H_2N{<}^{COOK}_{(COOH)_2} + 2C_5H_2N(COOH)_3 + 5H_2O$, bildet feine, verfilzte, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Calciumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 4H_2O$, ist ein weisser, mikrokrystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Das Bleisalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Pb_3 + 5H_2O$, verhält sich wie das Calciumsalz.

6. $\alpha'\gamma\alpha$-Pyridintricarbonsäure, α'-Carbolutidinsäure, Trimesitinsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$,



, entsteht durch Oxydation von Uvitoninsäure (α'-Methyllutidinsäure) (28), von Aniluvitoninsäure (29) und von symm. Trimethylpyridin (30) mittelst Kaliumpermanganatlösung.

Darstellung. Man kocht symm. Trimethylpyridin mit Chamäleon (6 Mol. $KMnO_4$ auf 1 Mol. Säure) bis zur Entfärbung der Lösung am Rückflusskühler. Das mit den Auskochungen des Niederschlages vereinte Filtrat wird stark eingeengt und nach dem Erkalten der Lösung mit einem nicht zu grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die entstandene Fällung wird nach 24 Stunden abfiltrirt und nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol und Salzsäuregas esterificirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt der Ester der Tricarbonsäure aus, während die Ester der gleichfalls entstandenen $\alpha'\gamma$-Dimethylpicolinsäure und α'Methyllutidinsäure (dieselben sind flüssig) gelöst bleiben. Aus dem Ester wird die Säure in der üblichen Weise durch Verseifen mittelst Barythydrat etc. abgeschieden (30).

Die Carbolutidinsäure bildet sphäroidisch gruppirte, weisse, wenig glänzende Nadeln (30), oder farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle (mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aus schwefelsäurehaltigem Wasser), welche unter vorheriger Bräunung bei 227° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sowie in Alkohol ziemlich schwer, in Aether nur wenig löslich sind; sie schmeckt zuerst sauer, dann bitter und giebt mit Ferrosalzen eine tief violette Färbung. Bei der Sublimation (zwischen zwei Uhrschalen) entsteht neben anderen Produkten auch Isonicotinsäure.

Salze.

Kaliumsalze. Das neutrale Salz, $C_5H_2N(COOK)_3 + 5H_2O$, aus dem Ammoniumsalz und Kaliumacetat durch doppelte Umsetzung erhalten, scheidet sich aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Alkohol in langen, feinen Nadeln ab; durchsichtige, glänzende Säulen.

Das zweifach saure Salz, $C_5H_2N{<}^{(COOK)}_{(COOH)_2} + H_2O$, aus der Säure und Kaliumacetat erhalten, bildet kurze, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nädelchen.

Baryumsalze. Das neutrale Salz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ba_3 + 6H_2O$ (30) bezw. $7H_2O$ (31), ist ein flockiger, beim Kochen dichter werdender Niederschlag, welcher beim Eindampfen mit Salzsäure in das zweifach saure Salz, $\left(C_5H_2N{<}^{(COO)}_{(COOH)_2}\right)_2Ba + 4H_2O$, übergeht.

Das Calciumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 4H_2O$, bildet in Wasser und Essigsäure fast unlösliche Kryställchen.

Das Magnesiumsalz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Mg_3 + 12H_2O$, scheidet sich in kleinen, weissen Nadeln ab, welche in Wasser schwer löslich sind.

Kupfersalze. Das neutrale Salz, $[C_5H_2N(COO)_3]_2Cu + 12H_2O$, bildet kleine, himmelblaue, in Wasser und Essigsäure nur schwer lösliche Krystalle; das saure Salz, $C_5H_2N{<}^{(COO)_2Cu}_{COOH} + 3H_2O$ (?), ist ein grünblauer, in Wasser nicht löslicher Niederschlag (31).

Das Silbersalz, $C_5H_2N(COOAg)_3 + H_2O$ ($1\frac{1}{2}H_2O$, BÖTTINGER), ist ein gelatinöser, beim Kochen dichter werdender, amorpher Niederschlag, welcher sich in Wasser nicht, in Ammoniak dagegen leicht löst (30).

Der Triäthylester, $C_5H_2N(COOC_2H_5)_3$, bildet kleine, weisse, zuweilen verzweigte Nadeln, welche bei 127·5° schmelzen und in Aether, sowie in heissem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich sind (30).

α'-Carbolutidinsäureamid, durch Erhitzen des Triäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 160° erhalten, bildet haarfeine, glänzende Nadeln, welche über 280° schmelzen und sehr schwer löslich sind (30).

β'β-Dibrom-α'-carbolutidinsäure, $C_5Br_2N(COOH)_3 + 4H_2O$, entsteht durch gemässigte Oxydation des entsprechenden Dibromcollidins mittelst Kaliumpermanganatlösung (etwas mehr als 6 Mol. $KMnO_4$ entspricht); die Isolirung erfolgt durch das Silbersalz (32).

Die β'β-Dibromcarbolutidinsäure bildet glatte, starkglänzende Nadeln, welche bei 105° ihr Krystallwasser verlieren und bei 204—206° unter Zersetzung schmelzen; sie ist in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether kaum löslich und schmeckt adstringirend bitter. Eisenvitriol erzeugt eine carminrothe Färbung. Beim Erhitzen für sich oder bei der Destillation des sauren Kaliumsalzes mit Aetzkalk entsteht ββ'-Dibrompyridin.

Das saure Kaliumsalz, $C_5Br_2N\left\langle{COOK \atop (COOH)_2}\right. + C_5Br_2N(COOH)_3 + 6H_2O$, bildet büschelig vereinigte, spröde, glänzende, farblose Nadeln, die an der Luft verwittern und nur in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Calciumsalz krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Das Kupfersalz, $[C_5Br_2N(COO)_3]_2Cu_3 + H_2O$, ist ein hellblaues, mikrokrystallinisches Pulver.

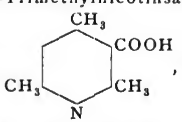
Das Silbersalz, $C_5Br_2N(COOAg)_3 + H_2O$, scheidet sich als voluminöser, amorpher Niederschlag ab, welcher sich in kurzer Zeit in ein krystallinisches Pulver verwandelt.

Das Blei- bezw. Quecksilbersalz ist amorph und in Wasser nicht löslich.

Pyridincarbonsäuren mit 4 Seitenketten.*)

A. Trimethylpyridinmonocarbonsäuren, $C_5H(CH_3)_3NCOOH$.

α-γ-α'-Trimethylnicotinsäure Collidinmonocarbonsäure, $C_9H_{11}NO_2$

$+ 2H_2O$, , durch Verseifen des Aethylesters mit alkoholischem Kali erhalten, bildet glashelle, würfelförmige Krystalle (in unreinem Zustand Nadeln), welche ihr Krystallwasser schon unter 100° verlieren und wasserhaltig bei 110°, wasserfrei bei 155° schmelzen. Die äusserst leicht lösliche Säure

*) 1) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 1. 2) MICHAEL, Ann. chem. pharm. 225, pag. 121. 3) HANTZSCH, Ber. 1886, pag. 31. 4) HANTZSCH, Ber. 1883, pag. 1946. 5) ENGELMANN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 37; Ber. 1886, Rf. pag. 17; vergl. auch GRIESS u. HARROW, Ber. 1888, pag. 2740. 6) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 1. 7) CONRAD und EPSTEIN, Ber. 1887, pag. 162. 8) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1887, pag. 154. 9) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 1886, pag. 19. 10) GUTHZEIT und EPSTEIN, Ber. 1887, pag. 2111. 11) DÜRKOPF und GÖTTSCH, Ber. 1890, pag. 1112. 12) FISCHER u. BESTHORN, Ber. 1883, pag. 71; vergl. FISCHER u. TÄUBER, Ber. 1884, pag. 2925. 13) HANTZSCH u. WEISS, Ber. 1886, pag. 284. 14) BRUNNER, Ber. 1891, pag. 1913. 15) LETTENMAYER, Ber. 1891, pag. 1918.

liefert bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat $\alpha\gamma$-Dimethylisocinchomeronsäure, γ-Methylcarboisocinchomeronsäure und $\alpha'\gamma\beta\alpha$-Pyridintetracarbonsäure (1, 2).

Das Kaliumsalz, $C_5H(CH_3)_3NCOOK$, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und in Wasser sehr leicht löslich sind (2).

Das Calciumsalz, $[C_5H(CH_3)_3NCOO]_2Ca + H_2O$, ist ein in Wasser lösliches Krystallpulver (2).

Das Chlorhydrat, $C_5H(CH_3)_3NCOOH \cdot HCl$, bildet zu Warzen vereinigte, glänzende Nadeln oder Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (2).

Das Platinsalz, $[C_5H(CH_3)_3NCOOH \cdot HCl]_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in dicken, gelbrothen Tafeln (aus Alkohol), welche bei 198° unter Aufschäumen schmelzen und sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen (2).

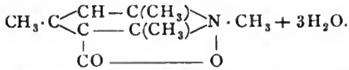
Der Aethylester, $C_5H(CH_3)_3NCOOC_2H_5$, wird durch Oxydation des $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldihydronicotinsäureäthylesters (s. d.) mittelst salpetriger Säure (1) (in alkoholischer Lösung) sowie durch Destillation des sauren Esters der $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldinicotinsäure (2) erhalten.

Der Ester ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei 255—256° siedet und bei 15° C das spec. Gew. 1·0315 besitzt; leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und in verdünnten Mineralsäuren.

Das entsprechende Platinsalz, $(C_{11}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet dicke, rothgelbe, glasglänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmp. 193—194°.

Das Jodmethylat des Esters, $C_5H(CH_3)_3NCOOC_2H_5 \cdot CH_3J$, entsteht beim Zusammenbringen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur; dasselbe bildet lange, seideglänzende, bei 128° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd entsteht das

Methylbetaïn der $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethylnicotinsäure,

$C_{10}H_{13}NO_2 + 3H_2O$, 

Dasselbe verliert sein Krystallwasser schon bei 86° und schmilzt rasch erhitzt in demselben bei 100°. Das Methylbetaïn bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert (3).

Das Chlorhydrat hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl + H_2O$.

$\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldihydronicotinsäure, Dihydrocollidinmonocarbonsäure, $C_5H_3(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{CH_3})_3NCOOH(\beta)$, ist nur in ihren Estern bekannt.

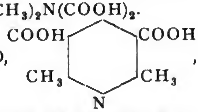
Der Methylester, $C_5H_3(CH_3)_3NCOOCH_3$, entsteht beim Erwärmen des $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldihydrodinicotinsäuremethylesters mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade; farbloses Oel.

Der Aethylester, $C_5H_3(CH_3)_3NCOOC_2H_5$, aus dem $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldihydrodinicotinsäuremethylester in der beim Methylester beschriebenen Weise erhalten, ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch und schwach basischen Eigenschaften (1).

Das Chlorhydrat dieses Esters ist ein hellgelber, zäher Syrup, welcher sehr unbeständig ist und schon bei 100° unter Salmiakabscheidung langsam zerfällt.

Das entsprechende Platinsalz, $(C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hellbraune, mikroskopisch kleine Nädelchen.

B. Dimethylpyridindicarbonsäuren, $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2$.

1. $\alpha'\alpha$-Dimethyldinicotinsäure, $C_9H_9NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$,  ,

wird durch Verseifen des entsprechenden Esters (s. d.) mit alkoholischem Kali erhalten und aus der eingeengten Lösung des entstandenen Kaliumsalzes durch verdünnte Salzsäure abgeschieden (5).

Die $\alpha'\alpha$-Dimethyldinicotinsäure bildet feine, verfilzte Nädelchen, welche bie

316° (6) schmelzen und einen sauren Geschmack besitzen; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht, in Alkohol und Aether nur wenig löslich. Beim Erhitzen für sich entsteht α'α-Dimethylnicotinsäure, bei der Destillation mit Kalk αα'-Dimethylpyridin.

Das Kaliumsalz ist ein schneeweisses, luftbeständiges Krystallmehl, welches in wässriger Lösung mit Silber- und Mercurosalzen voluminöse Niederschläge giebt; die durch das letztgenannte Reagenz erhaltene Fällung verwandelt sich in lange Prismen; mit Kupfer- bezw. Cadmiumsulfat entstehen voluminöse Ausscheidungen. Die durch das letzgenannte Reagenz erhaltene Fällung geht beim Kochen in glänzende Prismen über; mit Quecksilberchlorid entsteht ein feinkörniger Niederschlag.

Das Baryumsalz, $C_5H(CH_3)_2N(COO)_2Ba + 2H_2O$, bildet harte, krystallinische Krusten, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Bleisalz, $C_5H(CH_3)_2N(COO)_2Pb + 2H_2O$, ist ein amorpher Niederschlag, der sich bald in dicke Prismen umwandelt.

Das Chlorhydrat, $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2 \cdot HCl + 2H_2O$, krystallisirt in dicken, lichtbrechenden Prismen, die bei 120° ihre Salzsäure verlieren.

Der Monoäthylester, $C_5H(CH_3)_2N\begin{smallmatrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, durch theilweises Verseifen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali erhalten, bildet feine, glänzende, bei 131° schmelzende Nadeln (aus Wasser), welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen in Kohlensäure und α'α-Dimethylnicotinsäureäthylester zerfallen.

Das diesem entsprechende Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}NO_4 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Säulen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Der Diäthylester, $C_5H(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$, wird aus dem α'α-Dimethyl-γ-isopropyldihydrodinicotinsäurediäthylester (s. d.) in alkoholischer Lösung durch Oxydation mittelst salpetriger Säure erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht neben dem α'α-Dimethylhydrodinicotinsäureäthylester beim Erhitzen von Acetessigester (20 Grm.), Hexamethylentetramin (4 Grm.) und Chlorzink (20 Grm.) in Einschmelzröhren auf 100° [Griess und Harrow (5)].

Der Diäthylester krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzend weissen, prismatischen Nadeln welche bei 72° [Griess und Harrow (5)], 73° (Engelmann) schmelzen und bei 301—302° destilliren; er ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn leicht löslich.

Das dem Ester entsprechende Goldsalz, $C_{13}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist ein schweres, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, welches in Alkohol leicht löslich ist.

α'α-Dimethylhydrodinicotinsäureäthylester, $C_5H_3(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$, entsteht neben dem α'α-Dimethyldinicotinsäureäthylester (s. d.) beim Erhitzen von Acetessigester und Hexamethylentetramin mit Chlorzink.

Der Dihydrodiäthylester krystallisirt aus Alkohol in matten, grünlich-gelben Nadeln oder in vierseitigen Blättchen, welche bei 170° schmelzen und zum Theil unzersetzt destilliren; er ist in Chloroform leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Wasser so gut wie nicht löslich (Griess und Harrow).

α'α-Dimethyl-γ-chlordinicotinsäure, $C_5\overset{\gamma}{Cl}(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2N\begin{smallmatrix}\diagup COOH\,(\beta')\\ \diagdown COOH\,(\beta)\end{smallmatrix}$, entsteht beim Erhitzen von α'α-Dimethyl-γ-oxydinicotinsäure (1 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (3 Thle.) und etwas Phosphoroxychlorid auf 140°; weisse, prismatische, bei 217° sich bräunende und bei 224° schmelzende Krystalle (7).

α'α-Dimethyl-γ-oxydinicotinsäure, γ-Lutidondicarbonsäure, $C_5H\overset{\gamma}{O}(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2N\begin{smallmatrix}\diagup COOH\,(\beta')\\ \diagdown COOH\,(\beta)\end{smallmatrix}$, wird aus dem Diäthylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten (8, 9).

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen, welche bei 267° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in Alkohol, Aether wenig, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich sind.

Die α'α-Dimethyl-γ-oxydinicotinsäure liefert beim Erhitzen für sich αα'-Lutidon,

beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-chlordinicotinsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin. Die wässrige Lösung des neutralen Ammoniumsalzes giebt mit Eisenchlorid und Eisenvitriol eine hellgelbe Färbung.

Das Calciumsalz, $C_5HO(CH_3)_2N(COO)_2Ca + 2H_2O$, ist ein feinpulvriger, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz, $C_5HO(CH_3)_2N(COO)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), ist eine hellblaue Ausscheidung.

Der Diäthylester, $C_5HO(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Vermischen einer alkoholischen, warmen Lösung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Der Ester bildet farblose, glänzende, bei 221° schmelzende prismatische Krystalle (aus Alkohol), welche von siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig und concentrirter Salzsäure leicht, von Wasser, Aether, Benzol und kaltem Alkohol fast gar nicht aufgenommen werden (8, 9).

Das dem Diäthylester entsprechende Platinsalz, $[C_5HO(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, ist ein schwer löslicher, orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Die Acetylverbindung, $C_5HO(CH_3)_2N(CH_3CO)(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Diäthylesters mit Essigsäureanhydrid auf 140—150°; krystallinische, in Aether und heissem Weingeist leicht lösliche Masse vom Schmp. 65°.

v-Methyl-$\alpha'\alpha$-dimethyl-γ-oxydinicotinsäure, Methyllutidondicarbonsäure, $C_5\overset{\gamma}{O}(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2\underset{\substack{| \\ CH_3}}{N}(COOH)_2(\beta'\beta)$, aus dem entsprechenden Ester durch Verseifen erhalten, schmilzt bei 255° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von v-Methyl-γ-lutidon (v-Methyl-$\alpha\alpha'$-dimethyl-γ-pyridon).

Das Natriumsalz ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich.

Der Diäthylester entsteht beim Vermischen der eisessigsauren Lösung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit Methylamin; rosettenförmig angeordnete, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 193° (8, 9).

v-Phenyl-$\alpha'\alpha$-dimethyl-γ-oxydinicotinsäure, Phenyllutidondicarbonsäure, $C_5\overset{\gamma}{O}(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2\underset{\substack{| \\ C_6H_5}}{N}(COOH)_2$ $(\beta'\beta)$, aus dem entsprechenden Ester durch Verseifen erhalten, bildet Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), welche in Wasser, Aether, Benzol schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind; sie schmilzt bei 227° und zerfällt dabei in Kohlensäure und v-Phenyl-$\alpha'\alpha$-dimethyl-γ-oxynicotinsäure. Beim Erhitzen auf 270° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure v-Phenyl-γ-lutidon (v-Phenyl-$\alpha\alpha'$-dimethyl-γ-pyridon) (8, 9).

Die neutrale, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid krystallinische Verbindungen, mit Kupferacetat einen schweren, lazurblauen Niederschlag.

Das Kaliumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich.

Das saure Baryumsalz, $(C_{15}H_{12}O_5N)_2Ba + H_2O$, krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich.

Der Diäthylester, $C_5O(CH_3)_2N(C_6H_5)(COOC_2H_5)_2$, durch Kochen der eisessigsauren Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäureester und Anilin erhalten, bildet bei 170—171° schmelzende Krystalle (aus Benzol) welche in heissem Wasser schwer, in Alkohol, in heissem Benzol sowie in conc. Säuren leicht löslich sind (8, 9).

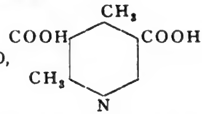
Das Platinsalz, $(C_{19}H_{21}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. ca. 120°.

v-Phenyl-$\alpha'\alpha$-dimethyl-γ-thiodinicotinsäureäthylester, $C_5\overset{\gamma}{S}(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2N \cdot C_6H_5(COOC_2H_5)_2(\beta'\beta)$, scheidet sich aus der heissen, eisessigsauren Lösung des Thiodimethylpyron-

dicarbonsäureesters und Anilin auf Zusatz von Wasser ab. Dieselbe Verbindung entsteht bei kurzem Erhitzen des ν-Phenyl-α' α-dimethyl-γ-oxydinicotinsäureäthylesters auf 140—150° (10).

Feine, schwefelgelbe Krystallnadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 245—246°.

2. α'γ-Dimethyldinicotinsäure, $C_9H_9NO_4 + 2H_2O$,



entsteht beim Erhitzen von α'γ-Dimethylcarbodinicotinsäure auf 175° (6) sowie bei der Oxydation von αβγβ'-Tetramethylpyridin mittelst Kaliumpermanganatlösung (11).

Die α'γ-Dimethyldinicotinsäure bildet gelbliche Nadeln, welche bei 130° ihr Krystallwasser verlieren und bei 254—255° (WEBER), 258° (DÜRKOPF u. GÖTTSCH) schmelzen; die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung.

Das Silbersalz ist ein gelatinöser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag.

Das Kupfersalz scheidet sich aus concentrirter Lösung schon in der Kälte ab.

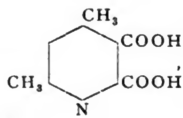
Das Bleisalz, $C_5H(CH_3)_2N(COO)_2Pb$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat bezw. Quecksilberchlorid erzeugen in der neutralen Lösung eine krystallinische bezw. flockige Fällung.

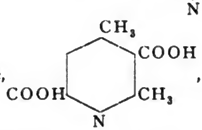
Das Chlorhydrat, $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}$ bezw. $1H_2O$, bildet feine, sternförmig gruppirte Nädelchen, welche durch Wasser zersetzt werden.

Das Platinsalz, $[C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, bildet tafelförmige, durchsichtige, orangerothe Krystalle, welche sich gegen Wasser wie das Chlorhydrat verhalten und über 300° schmelzen.

3. α'γ-Dimethylchinolinsäure, $C_9H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$,



bezw. αγ-Dimethylisocinchomeronsäure,



, wird durch Oxydation von collidincarbonsaurem (α'γα-trimethylnicotinsaurem) Kalium mittelst Kaliumpermanganat erhalten; die Isolirung geschieht mit Hülfe des Bleisalzes (2).

Diese Lutidindicarbonsäure bildet harte, kleine, stark glänzende Prismen, welche wasserfrei bei 245° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether fast nicht löslich sind.

Das Calciumsalz, $C_5H(CH_3)_2N(COO)_2Ca$, bildet in Wasser leicht lösliche, undeutlich krystallinische Krusten.

Das Magnesiumsalz, $C_5H(CH_3)_2N(COO)_2Mg + 3H_2O$ (bei 100°), bildet Krystallrinden, welche bei 120° wasserfrei werden.

Das Silbersalz ist ein gelatinöser, beim Kochen krystallinisch (mikroskopische Nädelchen) werdender Niederschlag.

Das Bleisalz scheidet sich aus verdünnter Lösung in rhombischen Täfelchen ab, welche sich beim Kochen in kurze, dicke Prismen umwandeln.

Kupfersalze werden nicht gefällt.

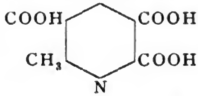
Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln.

Das Platinsalz, $[C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 6H_2O$, krystallisirt aus Wasser

in gelben, glänzenden Tafeln oder Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, beim Trocknen fast weiss werden und bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

C. Methylpyridintricarbonsäuren, $C_5H(CH_3)N(COOH)_3$.

α'-Methyl-α-carbodinicotinsäure, α'-Picolin-β'βα-tricarbonsäure, $C_9H_7NO_6 + H_2O$,



, wird durch Oxydation des Kaliumsalzes der α'α-Dimethyldinicotinsäure mit Chamäleon erhalten und aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Kochen mit Chlorbaryum abgeschieden; das Baryumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zerlegt (6).

Die α'-Methyl-α-carbodinicotinsäure bildet harte, knirschende, kugelige Aggregate, welche bei 226° schmelzen, aber schon durch längeres Erhitzen auf 120 bis 150° durch Abspaltung von Kohlensäure in die α'-Methyldinicotinsäure übergehen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine schwache, röthliche Färbung.

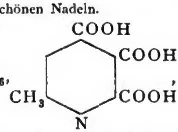
Die freie Säure sowie ihre neutralen Lösungen geben mit Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Cadmium- und Zinksalzen direct, mit Baryum- und Calciumsalzen erst nach Zusatz von Ammoniak weisse, krystallinisch werdende Fällungen.

Das saure Kaliumsalz, $C_5H(CH_3)N{<}^{COOK}_{(COOH)_2} + C_5H(CH_3)N(COOH)_3 + 6H_2O$, wird bei rascher Ausscheidung als weisser, schleimiger Krystallbrei, bei langsamem Verdunsten in harten, kugeligen Formen erhalten. Das Salz verliert bei 105° sein Krystallwasser, bei weiterem Erhitzen auf 150° auch 2 Mol. Kohlensäure.

Das Baryumsalz (siehe oben) ist ein flockiger, beim Kochen und Rühren dicht und krystallinisch werdender Niederschlag.

Das saure Silbersalz, $C_5H(CH_3)N{<}^{COOAg}_{(COOH)_2} + 2H_2O$, aus dem sauren Kaliumsalz und Silbernitrat dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Nadeln.

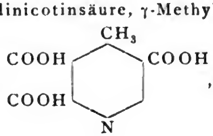
2. α'-Methyl-γβα-pyridintricarbonsäure, $C_9H_7NO_6$,



, durch Oxydation von Aniluvitoninsäure mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten, ist in reinem Zustande nicht bekannt. Das noch kalihaltige Präparat ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich und wird durch Kochen mit Eisessig nicht verändert; es zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 210—220°. Mit Eisenvitriol entsteht eine rothe Färbung (15).

Das Kupfersalz besitzt exsiccatortrocken die Zusammensetzung $C_6H_4N(COO)_3Cu_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$(?).

3. γ-Methyl-α'-carbodinicotinsäure, γ-Methyl-α'β'β-tricarbonsäure, $C_9H_7NO_6 + 1$ bezw. $2H_2O$,



, entsteht neben der α'β'γβ-

Pyridintetracarbonsäure bei der Oxydation der α'γ-Dimethyldinicotinsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung.

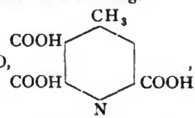
Die Isolirung des Säuregemenges erfolgt durch das Silbersalz, die Trennung von einander durch Krystallisation aus Wasser (die γ-Methyltricarbonsäure scheidet sich zuerst aus) (6).

Die γ-Methyl-α'-carbodinicotinsäure krystallisirt bei raschem Erkalten der heiss gesättigten Lösung in langen, verfilzten, weissen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, bei langsamem Eindunsten in radial gruppirten Prismen mit 2 Mol. Wasser; sie färbt sich von 204—205° an und bildet bei weiterem Erhitzen eine schwarze, poröse Masse, welche sich bei 258—260° unter heftiger Gasentwicklung vollständig zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine intensiv dunkelrothe Färbung.

Die γ-Methyl-α'-carbodinicotinsäure zerfällt bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes in Kohlensäure und γ-Picolin.

Die Lösungen der freien Säure sowie ihrer neutralen Salze geben mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen starke, zuerst schleimige, beim Stehen krystallinisch werdende Fällungen; Baryum- und Calciumsalze erzeugen erst nach Uebersättigen mit Ammoniak schön krystallinische Niederschläge. Mit Cadmiumsulfat entsteht in der Wärme eine feinkörnige, krystallinische Abscheidung, welche beim Erkalten vollständig wieder in Lösung geht (characteristisch), mit Kupfersulfat bildet sich ein himmelblauer, krystallinisch werdender Niederschlag.

4. γ-Picolin-α'β'α-tricarbonsäure, $C_9H_9NO_6 + 2H_2O$,



,

wird bei der Oxydation von Flavenol, $C_9H_5N(CH_3)(C_6H_4OH)$ (12), von αγ-Dimethylchinolin (14), bezw. von collidincarbonsaurem (α'γα-trimethylnicotinsaurem) Kalium (2) mittelst Kaliumpermanganatlösung erhalten und aus dem mit Salpetersäure neutralisirten Filtrat durch das Bleisalz isolirt. Diese Picolintricarbonsäure bildet feine, zu leichten Flocken vereinigte Nadeln, welche sich von 200° an bräunen und bei 232° (Fischer und Besthorn, Fischer und Täuber), 238° (Michael), unter Zersetzung schmelzen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe (2) bezw. eine braunrothe (12) Färbung. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Blei- und Quecksilbernitrat weisse, schwere Niederschläge; mit Kupfer und Zinksalzen entstehen keine Fällungen.

Das Baryumsalz, $[C_5H(CH_3)N(COO)_3]_2Ba_3$, ist im trocknem Zustande ein hartes, sandiges Pulver.

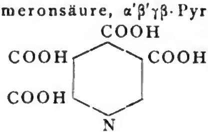
Das Silbersalz, $C_5H(CH_3)N(COOAg)_3$, ist ein voluminöser, lichtbeständiger Niederschlag.

D. Pyridintetracarbonsäuren, $C_5HN(COOH)_4$.

Die drei der Theorie nach möglichen, isomeren Pyridintetracarbonsäuren sind bekannt.

1. α'β-Dicarbocinchomeronsäure, α'β'γβ-Pyridintetracarbonsäure,

$C_9H_5NO_8 + 2$ bezw. $3H_2O$,



, entsteht neben γ-Methyl-

α'-carbodinicotinsäure bei 2—3 tägigem Kochen der α'γ-Dimethyldinicotinsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (vergl. γ-Methyl-α'-carbodinicotinsäure) (6).

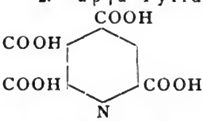
Die α'β'-Dicarbocinchomeronsäure bildet harte, knirschende, krystallinische Krusten oder farblose, durchsichtige, büschelförmig gruppirte Prismen (bei langsamer Abscheidung), welche bei 115° ihr Krystallwasser verlieren, bei 160° unter Abspaltung von Kohlensäure in β'-Carbocinchomeronsäure übergehen und bei höherer Temperatur sich allmählich zersetzen.

Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Cadmium-, Zink-, Baryum- und Calciumsalzen weisse, krystallinisch werdende Niederschläge; mit Kupferacetat entsteht eine prächtig dunkelblaue Fällung, mit Eisenvitriol eine intensiv dunkelrothe Färbung.

Das Baryumsalz, $C_5H(CH_3)N{<}{(COO)_2Ba \atop (COO)_2Ba} + 4H_2O$, ist ein weisser, krystallinisch werdender Niederschlag.

Das saure Silbersalz, $C_5H(CH_3)N(COOAg)_4 + C_5H(CH_3)N{<}{COOH \atop (COOAg)_3} + H_2O$, ist ein voluminöser, flockiger, beim Kochen feinkörnig und krystallinisch werdender Niederschlag.

2. α'β'γα-Pyridintetracarbonsäure, $C_9H_5NO_8 + 2H_2O$,



, entsteht bei der Oxydation von α'γα-trimethylnicotinsaurem Kalium (2) bezw. von Flavenol (12) mittelst Kaliumpermanganatlösung (vergl. γ-Methyl-α'β'α-tricarbonsäure). Die Isolirung und Reindarstellung erfolgt am vortheilhaftesten durch das Kupfersalz.

Die α'β'γα-Pyridintetracarbonsäure krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke eingeengten Lösung in feinen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind; sie verliert ihr Krystallwasser erst durch lang andauerndes Erhitzen auf 115° und schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 187°, vollständig wasserfrei bei 227° unter Schwärzung und Kohlensäureentwicklung. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung

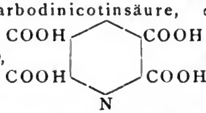
Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Cadmiumsulfat einen in heissem Wasser und Essigsäure unlöslichen, pulvrigen Niederschlag.

Das Baryumsalz, $C_5HN{<}{(COO)_2Ba \atop (COO)_2Ba} + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein pulvriger, beim Trocknen gelblich werdender Niederschlag (2, 12).

Das Kupfersalz, $C_5HN{<}{(COO)_2Cu \atop (COO)_2Cu} + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist eine hellblau, grüne, in heissem Wasser und in siedender Essigsäure nicht lösliche Fällung, welche ihr Krystallwasser erst bei ca. 200° entlässt (2).

Das Silbersalz, $C_5HN(COOAg)_4 + H_2O$, ist ein weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen plötzlich zersetzt.

3. α'α-Dicarbodinicotinsäure, α'β'βα-Pyridintetracarbonsäure,

$C_9H_5NO_8 + 2H_2O$,  (symm. Pyridintetracarbonsäure), wird durch Oxydation der α'α-Dimethyldinicotinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten; die Isolirung erfolgt durch das Silbersalz (6, 13).

Die $\alpha'\alpha$-Dicarbodinicotinsäure krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln (aus Wasser), welche stark sauer schmecken und bei 120° ihr Krystallwasser entlassen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und geht beim Erhitzen auf 160° unter Abspaltung von Kohlensäure in Dinicotinsäure über. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol blutroth gefärbt.

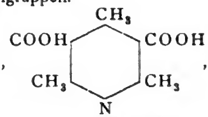
Das saure Calciumsalz, $C_5HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(COOH)_2}{(COO)_2Ca} + 2H_2O$, bildet feine, glänzende Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 150° nur ein Mol. Krystallwasser verlieren.

Das Kupfersalz, $C_5HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(COO)_2Cu}{(COO)_2Cu} + 5H_2O$, ist ein feinpulvriger, hellblauer Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_5HN(COOAg)_4 + 2H_2O$, ist ein weisser, voluminöser, beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag.

Pyridincarbonsäuren mit 5 Seitenketten*).

A. Pyridindicarbonsäuren mit 3 Alkylgruppen.

1. $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldinicotinsäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, ,

wird durch Verseifen des entsprechenden Aethylesters (s. d.) mit alkoholischem Kali erhalten (1, 2, 3).

Das auf Zusatz von Aether sich ausscheidende Kaliumsalz der genannten Säure verwandelt man in das Bleisalz, welches in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldinicotinsäure bildet weisse, feine Nädelchen, welche einen angenehm säuerlichen Geschmack besitzen und oberhalb 360° schmelzen; sie ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer, in heissem Wasser aber reichlich löslich. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Eisenoxydsalzen, nicht aber Eisenoxydulsalzen, eine intensiv rothe Färbung. Bei der Destillation mit Kalk entsteht symm. Collidin ($\alpha\gamma\alpha'$-Trimethylpyridin), bei der Einwirkung von Brom (auf das Kaliumsalz) symm. $\beta\beta'$-Dibromcollidin, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat $\alpha'\gamma$-Dimethyl-α-carbodinicotinsäure, γ-Methyl-$\alpha'\alpha$-dicarbodinicotinsäure und Pyridinpentacarbonsäure.

Salze.

Die neutralen Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und der meisten Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich.

Das Kaliumsalz, $C_5(CH_3)_3N(COOK)_2$, bildet strahlige, an der Luft zerfliessliche Massen.

Das Baryumsalz, $C_5(CH_3)_3N(COO)_2Ba + 3H_2O$, bildet undeutliche, harte Krusten.

Das Calciumsalz, $C_5(CH_3)_3N(COO)_2Ca + H_2O$ krystallisirt in kleinen, spitzigen Nadeln.

Das Magnesiumsalz, $C_5(CH_3)_3N(COO)_2Mg + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$, ist eine amorphe, glitzernde Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist.

---

*) 1) HANTZSCH, Ann. chem. pharm. 215, pag. 1. 2) HANTZSCH, Ber. 1883, pag. 1946. 3) MICHAEL, Ann. chem. pharm. 255, pag. 121. 4) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1019. 5) COLLIE, Ann. chem. pharm. 226, pag. 314. 6) KUCKERT, Ber. 1885, pag. 620. 7) HANTZSCH, Ber. 1885, pag. 2580. 8) ENGELMANN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 37; Ber. 1886, Rf. pag. 16. 9) JAECKLE, Ann. chem. pharm. 246, pag. 32. 10) KRAFFT und MAI, Ber. 1889, pag. 1757. 11) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 1. 12) EPSTEIN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 11. 13) BEYER, Ber. 1891, pag. 1662. 14) SCHIFF u. PILUTI, Ber. 1883, pag. 1607.

Kupfersalze. Das Salz, $[C_5(CH_3)_3N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O]_2 3CuO + 11H_2O$, aus dem Kaliumsalz der Säure und Kupfersulfat erhalten, ist ein blassgrüner, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Das Salz, $C_5(CH_3)_3N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O \cdot 3CuO$, entsteht aus der zuerst beschriebenen Verbindung beim Kochen mit Wasser; lichtblauer Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_5(CH_3)_3N(COOAg)_2$, ist ein amorpher, gelatinöser, lichtbeständiger Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_3N(COOH)_2 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet grosse, glänzende Krystalle, welche bei 105° ihr Krystallwasser verlieren.

Das Platinsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOH)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, scheidet sich in undeutlichen, gelben Krystallen ab; in Wasser etwas leichter löslich als das Chlorhydrat.

Der Dimethylester, $C_5(CH_3)_3N(COOCH_3)_2$, bildet in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 82° schmelzen und bei 285—287° destilliren (1).

Salze des Dimethylesters.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_3N(COOCH_3)_2HCl + 2H_2O$, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, die wasserhaltig bei 99·5°, wasserfrei bei 142° schmelzen.

Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich. Schmp. 104°.

Das Sulfat ist in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich.

Das Platinsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOCH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet roth-gelbe Flittern, die einmal abgeschieden in Wasser schwer löslich sind und bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 103 bis 105°.

Der Monoäthylester, $C_5(CH_3)_3N\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5} + 2H_2O$, wird durch längeres Erwärmen des Aethylesters mit der zur Verseifung einer Carbäthoxylgruppe nöthigen Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler erhalten und aus dem sich bildenden Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschieden.

Der Ester krystallisirt aus Alkohol in radial gruppirten Nadeln, aus Wasser bei langsamer Verdunstung in langen, glänzenden, zu zierlichen Rosetten vereinigten Prismen oder in dicken, regelmässig ausgebildeten monoklinen Prismen, welche ihr Krystallwasser beim Stehen an der Luft verlieren und wasserfrei bei 157° schmelzen; er ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

Salze des Monoäthylesters

Das Kaliumsalz bildet strahlige, zerfliessliche Massen, welche in Alkohol leicht, in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COO]_2Ba + 3H_2O$, hat das Aussehen des Calciumsalzes; es ist in kaltem Wasser schwerer, in Alkohol gar nicht löslich.

Das Calciumsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COO]_2Ca + 3H_2O$, bildet zusammenhängende, aus feinen Nädelchen bestehende Krystallkrusten, welche in Wasser leicht, aber auch in Alkohol löslich sind.

Das Zinksalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COO]_2Zn + 5H_2O$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in seideglänzenden, radialfasrigen Aggregationen von feinen Nädelchen, bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in langen, rosettenförmig gruppirten, glashellen Prismen ab, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind und beim Stehen an der Luft unter theilweisem Verlust des Krystallwassers zerfallen.

Das Nickelsalz krystallisirt in blasgrünen Prismen, das Quecksilberoxydulsalz in dicken Täfelchen.

Das Kupfersalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COO]_2Cu$, durch Sättigen der heissen, wässrigen Lösung des Monoesters mit Kupfercarbonat erhalten, ist feucht ein indigblaues, trocken ein violettes Krystallpulver, welches aus dünnen, mikroskopischen, scheinbar von zwei Kreisbogen begrenzten Schüppchen besteht; es ist, einmal ausgeschieden, in Wasser nicht löslich.

Das Cadmiumsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COO]_2Cd + 4H_2O$, bildet gestreifte, seideglänzende, zu Warzen vereinigte Prismen, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

Das saure Silbersalz, $C_5(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOAg\end{matrix} + C_5(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix} + H_2O$, aus der wässrigen, heissen Lösung des Monoesters und Silberoxyd erhalten, bildet stark glänzende, kleine, monokline Prismen, welche licht- und luftbeständig sind; es ist in Wasser schwer löslich.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix}\cdot HCl$, bildet dicke, durchsichtige, würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol), welche in Alkohol leicht, in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 178° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platinsalz, $[C_5(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix}\cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in rothen, stark glänzenden, anscheinend rhombischen Tafeln, aus Wasser in grossen, breiten Prismen (mit 2 Mol. Krystallwasser), welche einmal ausgeschieden in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich sind. Das wasserfreie Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 219°.

Der Diäthylester, $C_5(CH)_3N(COOC_2H_5)_2$, wird aus dem Aethylester der α'γα-Trimethyldihydrodinicotinsäure (s. d.) durch Oxydation mittelst salpetriger Säure erhalten (1).

Darstellung. Man leitet in die alkoholische Lösung des genannten Dihydrodiäthylesters (1 Thl. Ester und 1 Thl. Alkohol) so lange salpetrige Säure ein, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Salzsäure löst. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Ester durch verdünnnte Sodalösung abgeschieden und nach dem Trocknen über kohlensaurem Kalium destillirt.

Der Diäthylester ist ein hellgelbes, schwer bewegliches, bei 308—310° siedendes Oel, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und bei 15° das spec. Gew. 1·087 besitzt; es ist eine schwache Base von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack.

Salze des Aethylesters.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2HCl$, ist eine hygroskopische, strahlige Krystallmasse.

Das Jodhydrat, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2HJ$, bildet fast weisse, luftbeständige Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 170—173°; es ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

Das Perjodid, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2HJ\cdot J_3$, krystallisirt in violetten, stumpfen, tetragonalen Pyramiden.

Das Nitrat, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2HNO_3$, bildet glasglänzende, luftbeständige Nadeln, welche bei 92° schmelzen und in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $[C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet morgenrothe, bei 184° schmelzende Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol kaum, in Aether nicht löslich sind.

Das Goldsalz ist ein gelbes, nicht krystallisirendes Oel.

Das Quecksilbersalz, aus dem Diäthylester und Quecksilberchlorid erhalten, bildet seideglänzende Nadeln.

Das Jodmethylat, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2CH_3J$, aus dem Diäthylester und Jodmethyl durch Erhitzen auf 120° erhalten, ist eine strahlige, luftbeständige Krystallmasse, welche in Wasser und Alkohol äusserst löslich ist und bei 140° schmilzt. Beim Schütteln mit Chlorsilber entsteht das entsprechende Chlorid, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2CH_3Cl$, dessen Platinsalz, $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$, sich in kurzen, dicken, gelben, in Wasser mässig löslichen Prismen ausscheidet; beim Schütteln des Jodids oder Chlorids mit feuchtem Silberoxyd bildet sich die entsprechende Ammoniumbase, welche bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Eindampfen auf dem Wasserbade rascher übergeht in

Methyldicarbocollidyliumdehydrid, $C_{11}H_{13}NO_4$, $C_5H(CH_3)_3NCH_3\begin{matrix}CO\!>\\ O-\\ \\ O-\\ CO\!>\end{matrix}$,

durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf das oben beschriebene Jodmethylat des α'γα-Trimethyldinicotinsäureäthylesters erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser oder Aether in blendend weissen Nadeln, welche bei 92° schmelzen und weit

über 360° fast vollständig unzersetzt sieden; es ist in Alkohol, Chloroform, Benzol sehr leicht, in heissem Wasser und Aether weniger, in kaltem Wasser und Ligroïn sehr schwer löslich. Das Methyldicarbocollidyliumdehydrid ist eine chemisch indifferente Verbindung, die weder mit Säuren noch Alkalien Salze bildet; es ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Durch Einwirkung von Bromwasser bildet sich ein gelbes, erstarrendes Oel, beim Erhitzen im Salzsäurestrom entsteht Methylcarbocollidyliumdehydrid, beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160—180° Methylpseudolutidostyril (αγ-Dimethyl-α'-pyridon) (4).

Das Quecksilbersalz, aus Methyldicarbocollidyliumdehydrid und Quecksilberchlorid, bildet charakteristische, zu Rosetten vereinigte Nadeln.

Methylcarbocollidyliumdehydrid, $C_{10}H_{13}NO_2$, $C_5H(CH_3)_3N \cdot CH_3$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-}{O-}\!>$ wird durch Erhitzen des Methyldicarbocollidyliumdehydrids im Salzsäurestrom erhalten und dem vereinigten Rückstande und Destillate nach Zusatz von festem Kaliumcarbonat durch Aether entzogen (4).

Dasselbe krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, aus Aether in kugeligen Aggregaten, welche bei 102—103° schmelzen und über 340° unter geringer Zersetzung destilliren; es ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich und gleicht in seinen chemischen Eigenschaften dem Methyldicarbocollidyliumdehydrid. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160—180° entsteht unter Abspaltung von Essigsäure αγ-Dimethyl-α'-pyridon.

Das Quecksilbersalz, aus Methylcarbocollidyliumdehydrid und Quecksilberchlorid, bildet zu Kugeln vereinigte Nadeln.

α'γα-Trimethyldihydrodinicotinsäuremethylester, Dihydrocollidindicarbonsäuremethylester, $C_5H_2(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{CH_3})_3N<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOCH_3(\beta')}{COOCH_3(\beta)}$, durch Erhitzen von Acetessigsäuremethylester und Aldehydammoniak gewonnen, gleicht in seinen Eigenschaften dem Aethylester. Schmp. 156°. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht der α'γα-Trimethyldihydronicotinsäuremethylester bezw. symm. Collidin (α'γα-Trimethylpyridin) (4).

α'γα-Trimethyldihydrodinicotinsäureäthylester, Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester, $C_5H_2(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{CH_3})_3N<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5(\beta')}{COOC_2H_5(\beta)}$, entsteht durch Condensation von Aldehydammoniak mit Acetessigester (3, 4) (vergl. Einleitung zu den Pyridinbasen) bezw. von Paraamidoacetessigester (aus Acetessigester und Ammoniak) und Paraldehyd in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (5).

Darstellung. Man erwärmt ein Gemisch von Acetessigester (52 Grm.) und Aldehydammoniak (13·5 Grm.) bis zum Eintritt der Reaction und fährt erst mit dem Erwärmen fort, wenn die Einwirkung nachzulassen beginnt. Zum Schluss wird das Reactionsgemisch unter Umrühren einige Minuten lang gekocht und noch warm mit Alkohol bis zur Klärung versetzt; beim Erkalten der Lösung krystallisirt alsdann der Ester aus. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung grösserer Mengen des Gemisches (200—300 Grm.) 66 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Der Dihydroester krystallisirt aus Alkohol in harten, farblosen oder weisslichen, schön hellblau fluorescirenden Tafeln, welche sich bei raschem Ausscheiden oft nadelförmig aneinanderlegen, bei 128° (Collie), 131° (Hantzsch) schmelzen und oberhalb 315° unter starker Zersetzung destilliren; er wird von siedendem Wasser kaum, von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff schwer, von Benzol leichter, von heissem Alkohol sehr reichlich, von Chloroform äusserst

leicht aufgenommen. Der Ester, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, wird durch siedende, wässrige Kalilauge nicht verändert, durch Kochen mit alkoholischem Kali jedoch vollständig zersetzt. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Salzsäure auf 100° bildet sich α'γα-Trimethyldihydronicotinsäureester. beim Erhitzen auf 120—130° entsteht Di- und Tetrahydrocollidin sowie die stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Verbindungen $C_8H_{14}O_2$ und $C_8H_{12}O$, beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt vollkommene Zersetzung ein. Der Dihydroester wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische, bezw. von Salzsäure (in Gasform) auf die ätherische Lösung in den Aethylester der α'γα-Trimethyldinicotinsäure übergeführt. Durch Einwirkung von Chlor bezw. von Brom entsteht das Dichlorid des Pentachlorcollidindicarbonsäureäthylesters bezw. das Dibromid des Dibromdihydrocollidindicarbonsäureäthylesters.

Das Dichlorid des Pentachlorcollidindicarbonsäureäthylesters, $C_8H_4Cl_5N(COOC_2H_5)_2Cl_2$, durch Einwirkung von Chlorgas auf den in Chloroform gelösten Dihydroester erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, wolligen Nädelchen vom Schmp. 149—150° (HANTZSCH).

Das Dibromid des Dibromdihydrocollidindicarbonsäureäthylesters, $C_8H_9Br_2N(COOC_2H_5)_2Br_2$, durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Dihydroester erhalten, krystallisirt in gelben, dicken, starkglänzenden Prismen (aus verdünntem Alkohol), welche bei 88° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind. Es wird von heisser, rauchender Salzsäure und von gewöhnlicher, conc. Salpetersäure nicht angegriffen; durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht

das Dibromid des Dibromcollidindicarbonsäureäthylesters, $C_8H_7Br_2N(COOC_2H_5)_2Br_2$; weisse, flächenreiche, spitze Nadeln vom Schmp. 102° (HANTZSCH).

ν-Methyl-α'γα-trimethyldihydrodinicotinsäureäthylester. Durch Condensation von Acetessigester, Paraldehyd und Methylamin mittelst Schwefelsäure erhalten, bildet schön blau fluorescirende, rhombische Krystalle vom Schmp. 86° (6, 7).

α'γα-Trimethyl-β'-acetyldihydronicotinsäureäthylester, β-Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureäthylester, $C_5H_2(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{C}H_3)_3(CO\overset{\beta'}{C}H_3)NCOOC_2H_5(\beta)$, entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Aethylidenacetessigester mit Acetylacetonimid auf dem Wasserbade; gelblich-weisse, platte Nadeln vom Schmp. 120° (aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser) (13).

α'γα-Trimethyl-β'-benzoylnicotinsäureäthylester, β'-Benzoylcollidinmonocarbonsäure, $C_5(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{C}H_3)_3(CO\overset{\beta'}{C}_6H_5)NCOOC_2H_5(\beta)$, wird durch Zerlegen des salpetersauren Salzes (s. d.) mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether erhalten; dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Liquidum ohne constanten Siedepunkt (13).

Das Chlorhydrat scheidet sich aus conc. Salzsäure in Prismen vom Schmp. 192° ab.

Das Nitrat, $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HNO_3$, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des entsprechenden Dihydroesters; blendend weisse, in Wasser unter theilweiser Dissociation lösliche Blättchen.

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure).

α'γα-Trimethyl-β'-benzoyldihydronicotinsäureäthylester, β-Benzoyldihydrocollidinmonocarbonsäureäthylester, $C_5H_2(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{C}H_3)_3(CO\overset{\beta'}{C}_6H_5)NCOOC_2H_5(\beta)$, durch Erwärmen molekularer Mengen von Aethylidenacetessigester und Benzoylacetonimid erhalten, bildet gelblich gefärbte, bei 186—187° schmelzende Blättchen (aus Alkohol), welche zwar von conc. Mineralsäuren aufgenommen, aber durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden werden (13).

v-Methyl-$\alpha'\gamma\alpha$-trimethyl-β'-benzoyldihydronicotinsäureäthylester, $C_5H(\overset{\alpha'\gamma\alpha}{CH_3})_3(CO\overset{\beta'}{C_6}H_5)N(\overset{v'}{CH_3})COOC_2H_5(\beta)$, durch Erwärmen des Benzoylacetonmethylimids mit Aethylidenacetessigsäure erhalten, krystallisirt aus Petroleumäther in gelblich-weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° (13).

$\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure, $C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_2\overset{\gamma'}{H_5})N{<}^{COOH(\beta')}_{COOH(\beta)}$, wird durch Verseifen des entsprechenden Esters mit alkoholischem Kali erhalten (8).

Darstellung. Man erhitzt den Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali in Einschmelzröhren 4—5 Stunden auf 100°, führt unverändertes Kali durch Einleiten von Kohlensäure in das Carbonat über und entzieht nach dem Eindampfen zur Trockne dem hinterbleibenden Rückstande das Kaliumsalz der $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure durch Alkohol. Die weitere Reinigung erfolgt durch das Silbersalz, aus dem die Säure in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird.

Die $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure krystallisirt in dicken, flächenreichen Prismen, welche einen sauren, etwas bitterlichen Geschmack besitzen und bei 289—290° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen; sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und auch in Alkohol, sehr leicht in heissem Wasser. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht $\alpha\alpha'$-Dimethyl-γ-äthylpyridin.

Das Kaliumsalz ist ein fast rein weisses, sehr hygroskopisches Krystallmehl; die wässrige Lösung giebt mit den Metallsalzen, mit Ausnahme des Silbersalzes, fast durchweg leicht lösliche Niederschläge; mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothe Färbung.

Das Baryumsalz, $C_5(CH_3)_2(C_2H_5)N(COO)_2Ba + 3H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, rhombenförmige Blättchen.

Das Kupfersalz ist ein lichtblauer, amorpher, beim Kochen feinkörnig werdender, ziemlich leicht löslicher Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein amorpher, gelatinöser, schwer löslicher Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_2H_5)N(COOH)_2 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in wasserhellen, stark glänzenden Prismen.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_2H_5)N(COOC_2H_5)_2$, aus dem entsprechenden Dihydroester durch Oxydation mittelst salpetriger Säure erhalten, ist ein dickflüssiges, farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei 305—308° siedet und in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich ist. Derselbe bildet mit Mineralsäuren hygroskopische, leicht lösliche Salze (8).

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in langen, rothen, bei 139° schmelzenden Prismen, die, einmal ausgeschieden, in Alkohol schwer, in Wasser leichter löslich sind.

$\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-äthyldihydrodinicotinsäureäthylester, $CH_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_2\overset{\gamma}{H_5})N(COOC_2H_5)_2(\beta'\beta)$, in analoger Weise wie der $\alpha'\gamma\alpha$-Trimethyldihydrodinicotinsäureäthylester aus Acetessigester (2 Mol.), Propionaldehyd (1 Mol.) und alkoholischem Ammoniak (die 1 Mol. entsprechende Menge) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in harten, compakten, flächenreichen, hellblau fluorescirenden Prismen vom Schmp. 110°; er gleicht in seinen Eigenschaften dem oben erwähnten Trimethyldihydrodinicotinsäureäthylester (8).

3. $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-normal-propyldinicotinsäure,

$$C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_3\overset{\gamma}{H_7})N{<}^{COOH(\beta')}_{COOH(\beta)} + H_2O,$$

aus dem entsprechenden Aethylester in analoger Weise wie die $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure abgeschieden, krystallisirt in farblosen, dicken, stark lichtbrechenden Prismen, welche wasserhaltig bei 211—212°, wasserfrei bei 247°

schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht αα'-Dimethyl-γ-propylpyridin (9).

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2C_3H_7N(COOC_2H_5)_2$, durch Oxydation des entsprechenden Dihydroesters mittelst salpetriger Säure erhalten, ist ein dickes, unter 714·5 Millim. Druck bei 308° siedendes Oel.

α'α-Dimethyl-γ-normal-propyldihydrodinicotinsäureäthylester, $C_5H_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_3\overset{\gamma}{H_7})N\begin{cases}COOC_2H_5(\beta')\\COOC_2H_5(\beta)\end{cases}$, entsteht durch Condensation von Normalbutylaldehyd (1 Mol.) mit Acetessigester (2 Mol.) und Ammoniak (1 Mol.) (9).

Darstellung. Man leitet trockenes Ammoniakgas bis zu der erforderlichen Gewichtszunahme in die berechnete Menge Acetessigester, setzt absoluten Alkohol hinzu, bis sich das ausgeschiedende Wasser eben löst und giebt alsdann langsam die abgewogene Menge Butylaldehyd hinzu. Das sich abscheidende, dicke, gelbe Oel wird beim Eingiessen in Wasser und kräftigem Umrühren sofort krystallinisch.

Dieser Dihydroester krystallisirt in gelblich-weissen Prismen (aus Alkohol) welche bei 118° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht der Ester der α'α-Dimethyl-γ-normalpropyldinicotinsäure.

α'α-Dimethyl-γ-isopropyldihydrodinicotinsäureäthylester,

$$C_5H_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_3\overset{\gamma}{H_7})N\begin{cases}COOC_2H_5(\beta')\\COOC_2H_5(\beta)\end{cases},$$

in analoger Weise wie die Normalpropylverbindung aus Acetessigester (2 Mol.), Isobutylaldehyd (1 Mol.) und alkoholischem Ammoniak (die 1 Mol. entsprechende Menge) erhalten, krystallisirt in langen, farblosen, schwach hellblau fluorescirenden Prismen (aus 90proc. Alkohol oder besser aus Aether), welche bei 97° schmelzen und in kaltem, absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in kaltem, verdünntem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich sind. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht nicht der Ester der α'α-Dimethyl-γ-isopropyldinicotinsäure, sondern der α'α-Dimethyldinicotinsäureäthylester (8).

α'α-Dimethyl-γ-isobutyldinicotinsäure,

$$C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_4\overset{\gamma}{H_9})N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2H_2O,$$

wird aus dem Monoester in ähnlicher Weise wie die α'α-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure erhalten und durch das Quecksilberoxydulsalz isolirt (8).

Die Säure scheidet sich aus Wasser in langen Prismen bezw. in grossen, gypsähnlichen Krystallen ab, welche wasserfrei bei 273° unter Zersetzung schmelzen und in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen der Salze mit Kalk entsteht αα'-Dimethyl γ-isobutylpyridin (8).

Das Kaliumsalz ist ein fast rein weisses, stark hygroskopisches Krystallmehl; dasselbe giebt nur mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge.

Das Baryumsalz, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COO)_2Ba + 5H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Krystallkrusten.

Das Calciumsalz, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COO)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, vierseitigen Pyramiden, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COOH)_2HCl$, bildet fast rhomboëderartige Krystalle, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Das Quecksilberoxydulsalz, aus dem Kaliumsalz und Quecksilberoxydulnitrat, bildet kleine Prismen, welche sich beim Erhitzen nicht lösen und beim Auswaschen mit Wasser nicht zersetzen.

Der Monoäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOH\end{smallmatrix}$, wird durch Kochen des Diäthylesters mit überschüssigem alkoholischem Kali erhalten und aus dem sich zunächst bildenden Kaliumsalze (vergl. α'α-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure) mit Hilfe des Quecksilberoxydsalzes (s. d.) isolirt (8).

Der Monoäthylester bildet lange, bei 135° schmelzende Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Salze des Monoäthylesters.

Das Kaliumsalz ist ein schwach gelblich gefärbtes, stark hygroskopisches Krystallpulver. Dasselbe giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen, beim Kochen dichter werdenden Niederschlag, mit Bleiacetat eine schmutzig gelb-weisse Fällung, mit Silbernitrat einen dicken, weissen Niederschlag.

Das Baryumsalz, $\left[C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COO\end{smallmatrix}\right]_2Ba + 5H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche, rhombenförmige Blättchen.

Das Calciumsalz, $\left[C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COO\end{smallmatrix}\right]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten, dünnen Blättchen.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOH\end{smallmatrix}\cdot HCl + 2H_2O$, bildet dicke, flächenreiche, anscheinend monokline Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Quecksilberoxydulsalz, aus dem Kaliumsalz und Quecksilberoxydulnitrat, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in fein verfilzten, langen Nadeln wieder ausfällt; es wird durch reines Wasser zersetzt.

Das Quecksilberoxydsalz, aus dem Kaliumsalz und Quecksilberchlorid, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COOC_2H_5)_2$, aus dem entsprechenden Dihydroester durch Oxydation mittelst salpetriger Säure erhalten, ist ein wasserhelles, dickflüssiges, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bei 312—318° unzersetzt siedet und in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich ist (8).

Salze des Diäthylesters.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COOC_2H_5)_2HCl$, ist eine dem Asbest täuschend ähnlich sehende, aus langen Nadeln bestehende Masse, welche durch Wasser in die Componenten zerlegt wird.

Das Platinsalz, $[C_5(CH_3)_2(C_4H_9)N(COOC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet vierseitige, fast würfelförmige Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 207—208°.

α'α-Dimethyl-γ-isobutyldihydrodinicotinsäureäthylester,

$$C_5H_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_4\overset{\gamma}{H_9})N\begin{smallmatrix}COOC_2H_5(\beta')\\COOC_2H_5(\beta)\end{smallmatrix},$$

aus Acetessigester (2 Mol.), Valeraldehyd (1 Mol.) und alkoholischem Ammoniak (die 1 Mol. entsprechende Menge) durch mehrstündiges Erwärmen erhalten, krystallisirt in langen, flächenreichen, bei 100° schmelzenden Prismen (aus 75 proc. Alkohol oder Petroleumäther), welche in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht der α'α-Dimethyl-γ-isobutyldinicotinsäureäthylester (8).

α'α-Dimethyl-γ-hexyldinicotinsäure, $C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_6\overset{\gamma}{H}_{13})N\begin{smallmatrix}COOH(\beta')\\COOH(\beta)\end{smallmatrix}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt (9).

Das Kaliumsalz, durch Verseifen des Diäthylesters erhalten, giebt mit den meisten Metallsalzen voluminöse, beim Kochen dicht werdende Niederschläge.

Das Bleisalz hat die Zusammensetzung $C_5(CH_3)_2(C_6H_{13})N(COO)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_6H_{13})N(COOC_2H_5)_2$, aus dem Dihydroester durch Oxydation mittelst salpetriger Säure gewonnen, ist ein gelbbraunes Oel (9).

Das dem Diäthylester entsprechende Platinsalz, $[C_5(CH_3)_2(C_6H_{13})N(COOC_2H_5)_2HCl]PtCl_4$, bildet hell orangefarbene, glänzende Blättchen vom Schmp. 141°.

α'α-Dimethyl-γ-hexyldihydrodinicotinsäureäthylester,

$$C_5H_2(\overset{\alpha\,\alpha}{CH_3})_2(C_6\overset{\gamma}{H}_{13})N{<}{COOC_2H_5(\beta') \atop COOC_2H_5(\beta)},$$

entsteht durch Condensation von Acetessigester, Oenanthol und Ammoniak; gelbe bei 54° schmelzende Prismen (9). Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht der Ester der α'α-Dimethyl-γ-hexyldinicotinsäure.

α'α-Dimethyl-γ-tridecyldinicotinsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt (10) (vergl. α'α-Dimethyl-γ-tridecyldihydrodinicotinsäureäthylester).

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_{13}H_{27})N(COOH)_2HCl$, ist ein luftbeständiges, in Alkohol sehr leicht lösliches Krystallpulver, welches beim Erhitzen mit Natronkalk αα'-Dimethyl-γ-tridecylpyridin liefert.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_{13}H_{27})N(COOC_2H_5)_2$, ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches unter 10 Millim. Druck bei 265° siedet.

Das dem Diäthylester entsprechende Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2(C_{13}H_{27})N(COOC_2H_5)_2HCl$, bildet seideglänzende Nadeln.

α'α-Dimethyl-γ-tridecyldihydrodinicotinsäureäthylester,

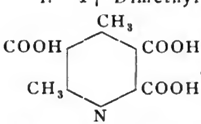
$$C_5H_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2(C_{13}\overset{\gamma}{H}_{27})N{<}{COOC_2H_5(\beta') \atop COOC_2H_5(\beta)},$$

durch 8—9 stündiges Erwärmen von Myristinaldehyd (20 Grm.), alkoholischem Ammoniak (40 Ccm. 6§) und Acetessigester (26 Grm.) erhalten, bildet harte, glasglänzende, bei 60° schmelzende Krystalle (aus Alkohol); durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht der α'α-Dimethyl-γ-tridecyldinicotinsäureäthylester (10).

α'α-Dimethyl-γ-fufuryldihydrodinicotinsäureäthylester, Hydrofurfuryldicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{21}NO_5$, $C_5H_2(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_7(\overset{\gamma}{C_4}H_3O)N{<}{COOC_2H_5(\beta') \atop COOC_2H_5(\beta)}$, wird durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Acetessigester (2 Mol.), Furfurol (1 Mol.) und alkoholischem Ammoniak (gleiches Volumen) erhalten. Schmp. 164 (14).

B. Pyridintricarbonsäuren mit 2 Alkylgruppen.

1. α'γ-Dimethyl-α-carbodinicotinsäure, $C_{10}H_9NO_6 + 2H_2O$,



, wird durch Oxydation von α'γα-trimethyldinicotinsaurem Kalium mittelst Chamäleonlösung erhalten und aus der vom Braunstein ablaufenden Flüssigkeit durch das Quecksilberoxydulsalz (mit Quecksilberoxydulnitrat) abgeschieden (1, 11).

Die α'γ-Dimethyl-α-carbodinicotinsäure bildet harte, knirschende, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehende Krusten, welche bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und bei 212° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen für sich auf 175° entsteht α'γ-Dimethyldinicotinsäure, bei der trocknen Destillation mit Kalk αγ-Dimethylpyridin.

Die neutralen Metallsalze sind in Wasser meist leicht löslich.

Kaliumsalze. Das neutrale Salz ist zerfliesslich; das zweifach saure Salz, $C_5(CH_3)_2N\genfrac{}{}{0pt}{}{<(COOH)_2}{<COOK} + 2H_2O$, bildet glänzende, zu Drüsen vereinigte Nädelchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

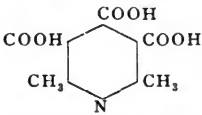
Das Baryumsalz, $[C_5(CH_3)_2N(COO)_3]_2Ba_3 + 8(?)H_2O$, bildet lockere, mikroskopische, sehr hygroskopische Nädelchen.

Das Calciumsalz, $[C_5(CH_3)_2N(COO)_3]_2Ca_3 + 8H_2O$, ist ein gallertartiger, amorpher Niederschlag.

Das Magnesiumsalz, $[C_5(CH_3)_2N(COO)_3]_2Mg_3 + 10H_2O$, ist eine weisse, glitzernde, amorphe Masse.

Das Silbersalz, $C_5(CH_3)_2N(COOAg)_3$, ist ein schleimiger Niederschlag.

2. α'α-Dimethyl-γ-carbodinicotinsäure, $C_{10}H_9NO_6 + H_2O$,



, entsteht durch Oxydation von α'α-dimethyl-γ-benzylidendinicotinsaurem Kalium mittelst Chamäleonlösung in der Kälte (12).

Isolirung. Aus der vom Braunstein ablaufenden Flüssigkeit, welche die Kaliumsalze der Benzoësäure und der genannten Dimethylpyridintricarbonsäure enthält, wird durch partielle Fällung mittelst Salzsäure zunächst die Benzoësäure, alsdann die α'α-Dimethyl-γ-carbodinicotinsäure abgeschieden. Diese wird zur Entfernung von mitgefällter Benzoësäure mit Alkohol und Aether ausgekocht und aus Wasser umkrystallisirt.

Die α'α-Dimethyl-γ-carbodinicotinsäure bildet vier- und sechsseitige, schiefwinklige Prismen, welche einen rein sauren Geschmack besitzen, über 220° erhitzt, ohne zu schmelzen, sich bräunen und bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung erleiden; sie ist in Wasser, sowie in heissem Alkohol sehr schwer (1 Thl. Säure löst sich in 560 Thln. Wasser von + 8°), in Aether, Benzol und Chloroform fast gar nicht löslich.

Die Säure bildet mit den Schwermetallen schwer lösliche, meist gut krystallisirende Salze.

Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, mit Chlorcalcium einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Zinksulfat beim Kochen eine krystallinische Fällung (mikroskopische, prismatische Säulen), mit Cadmiumsulfat einen weissen Niederschlag (prismatische Nadeln), mit Zinnchlorür eine weisse, flockige, beim Kochen krystallinisch werdende Fällung (mikroskopische Nädelchen), mit Wismuthnitrat eine körnige Ausscheidung (zu sternförmigen Gruppen verwachsene, mikroskopisch kleine Nädelchen), mit Quecksilberoxydulnitrat weisse Flocken (schön ausgebildete, mikroskopische Prismen aus viel Wasser).

Das Kupferammoniumsalz, $C_5(CH_3)_2N\genfrac{}{}{0pt}{}{<(COO)_2Cu}{<COONH_4} + 4H_2O$, scheidet sich nach längerer Zeit in kupfervitriolfarbenen vier- und sechsseitigen Prismen aus.

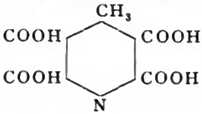
Das Bleisalz, $[C_5(CH_3)_2N(COO)_3]_2Pb_3 + 3H_2O$, ist ein voluminöser, klar und körnig werdender Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_5(CH_3)_2N(COOAg)_3 + 3H_2O$, ist ein weisser, lichtempfindlicher Niederschlag.

Das Chlorhydrat, $C_5(CH_3)_2N(COOH)_3HCl$, scheidet sich aus der Lösung der Säure in rauchender Salzsäure in gelblichen, durchsichtigen, langen, seitlich ausgezackten Spiessen ab, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt werden.

C. Pyridintetracarbonsäuren mit 1 Alkylgruppe.

γ-Methyl-α'α-dicarbodinicotinsäure, $C_{10}H_7NO_8 + 2H_2O$,



, entsteht neben der Pyridinpentacarbonsäure bei der Oxydation von α'γα-trimethyldinicotinsaurem Kalium mit Chamäleonlösung in der Siedehitze (1).

Aus der vom Braunstein ablaufenden, stark eingeengten Flüssigkeit scheiden sich auf Zusatz von nicht zu viel überschüssiger Salpetersäure die sauren Kaliumsalze der genannten Säuren aus, welche sich durch Krystallisation aus Wasser von einander trennen lassen.

Das Kaliumsalz der γ-Methyl-α' α-dicarbodinicotinsäure, welches in den Mutterlaugen bleibt, wird in wenig Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zerlegt; die freie Säure schütteit man mit viel Aether aus.

Die γ-Methyl-α' α-dicarbodinicotinsäure bildet kleine, glänzende Prismen, welche bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und bei 199° unter Zersetzung schmelzen; sie löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig, in Aether schwer und zerfällt bei der trocknen Destillation mit Kalk in γ-Methylpyridin und Kohlensäure. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Eisenoxydulsalzen eine dunkel weinrothe Färbung.

Die Salze krystallisiren schlecht oder gar nicht.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Quecksilberoxydul-, Blei- und Silbersalzen dicke, weisse, beim Kochen sich nicht verändernde Niederschläge.

Kaliumsalze.

Das zweifach saure Salz, $C_5(CH_3)N\begin{matrix}\diagup(COOH)_2\\ \diagdown(COOK)_2\end{matrix} + 4H_2O$, bildet grosse, compacte, rhombische Tafeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der heiss gesättigten Lösung dieses Salzes entsteht

das dreifach saure Salz, $C_5(CH_3)N\begin{matrix}\diagup(COOH)_3\\ \diagdown COOK\end{matrix} + 2H_2O$; spiessige Nadeln.

Das Calciumsalz, $C_5(CH_3)N\begin{matrix}\diagup(COO)_2Ca\\ \diagdown(COO)_2Ca\end{matrix} + 4H_2O$, ist eine schwer lösliche, kaum krystallinische Masse, welche erst über 200° wasserfrei wird.

Das Magnesiumsalz, $C_5(CH_3)N\begin{matrix}\diagup(COO)_2Mg\\ \diagdown(COO)_2Mg\end{matrix} + 6H_2O$, ist eine leicht lösliche, amorphe, glitzernde Masse, welche erst gegen 200° ihr Krystallwasser verliert.

Pyridinpentacarbonsäure, $C_5N(COOH)_5$.

Pyridinpentacarbonsäure, $C_5N(COOH)_5 + 2$ bezw. $3H_2O$, entsteht neben γ-Methyl-α' α-dicarbodinicotinsäure (s. d.) bei der Oxydation von α'γα-trimethyldinicotinsaurem Kalium (12 Grm.) mittelst Kaliumpermanganat (38 Grm.) (1, 11).

Die Isolirung erfolgt durch das saure Silbersalz. Die Pyridinpentacarbonsäure krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nädelchen, welche bei 120° wasserfrei werden und sich nach vorhergehender Schwärzung bei 220°, ohne zu schmelzen, zersetzen; sie ist in Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Die Pentacarbonsäure liefert beim Erhitzen ihres dreifach sauren Kaliumsalzes auf 220° Cinchomeronsäure und β'-Carbocinchomeronsäure, beim Glühen mit Kalk Pyridin, beim Erhitzen mit Brom auf 170° ββ'-Dibrompyridin und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure. Sie ist eine sehr starke Säure, welche mit Blei

und Calcium, bezw. Kalium und Ammoniak charakteristische Doppelsalze bildet; die neutralen Alkalisalze geben mit überschüssigem Eisenvitriol eine dunkelrothe Färbung, welche auf Zusatz von Essigsäure zunächst intensiver wird, dann ins Violette übergeht und endlich einen eben so gefärbten Niederschlag absetzt.

Kaliumsalze.

Das neutrale Salz, $C_5N(COOK)_5$, durch Eindampfen der sauren Salze mit Kaliumacetat erhalten, ist ein fein krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver.

Das vierfach saure Salz, $C_5N\langle^{COOK}_{(COOH)_4} + 2$ oder $3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche sich beim Erhitzen schlangenartig aufblähen.

Das dreifach saure Salz, $C_5N\langle^{(COOK)_2}_{(COOH)_3} + 3\frac{1}{2}$ bis $4H_2O$, bildet harte, glänzende, würfelartige Krystalle.

Ein Doppelsalz des vierfach sauren Salzes mit saurem oxalsaurem Kalium, $C_5N\langle^{COOK}_{(COOH)_4} + {}^{COOK}_{COOH} + 5H_2O$, entsteht unter anderem auch bei der Oxydation von α'γα-trimethyldinicotinsaurem Kalium mit Chamäleonlösung. Dasselbe bildet harte, dicke, glänzende Prismen oder seideglänzende, zu Drusen vereinigte Nädelchen (aus heiss gesättigter Lösung) mit geringerem Krystallwassergehalt.

Das Baryumsalz, $[C_5N(COO)_5]_2Ba_5 + 11H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung von Chlorbaryum auf Zusatz der Säure als schwerer, amorpher Niederschlag, aus sehr verdünnter Lösung als mikrokrystallinisches Pulver ab; es ist in Wasser nicht löslich.

Calciumsalze.

Das neutrale Salz, $[C_5N(COO)_5]_2Ca_5 + 12H_2O$, ist ein äusserst schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Das dreifach saure Salz, $C_5N\langle^{(COO)_2Ca}_{(COOH)_3} + \frac{1}{2}H_2O$, durch Eindampfen der Lösungen von freier Säure und Chlorcalcium erhalten, ist ein schwer lösliches, sandiges Krystallpulver, welches sich beim Erhitzen unter starker Gasentwicklung zersetzt.

Das Calciumammoniumsalz, $C_5N \begin{cases} (COO)_2Ca \\ (COO)_2Ca \\ COONH_4 \end{cases} + 5H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Pyridinpentacarbonsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium als vollkommen unlöslicher, schleimiger Niederschlag ab, der durch Erhitzen auf 150° in das einfach saure Calciumsalz, durch Kochen mit Kali- bezw. Natronlauge in das ebenfalls unlösliche, amorphe Kalium- bezw. Natrium-Calciumdoppelsalz übergeht.

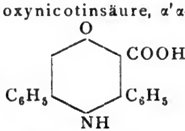
Das Magnesiumsalz, $[C_5N(COO)_5]_2Mg_5 + 12H_2O$, gleicht in seinen Eigenschaften den entsprechenden Salzen der Pyridintri- und -tetracarbonsäure.

Das einfach saure Silbersalz, $C_5N\langle^{(COOAg)_4}_{COOH} + 2H_2O$, entsteht aus den sauren Kaliumsalzen in schwach salpetersaurer Lösung auf Zusatz von Silbernitrat (11).

Pyridincarbonsäuren mit aromatischen Seitenketten.*)

A. Säuren mit drei Seitenketten.

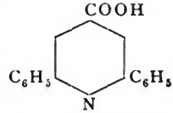
α'α-Diphenyl-γ-oxynicotinsäure, α'α-Diphenylpyridoncarbonsäure,

$C_{18}H_{13}NO_3 + H_2O$, 

, durch längeres Stehenlassen von

*) 1) PAAL und STRASSER, Ber. 1887, pag. 2756. 1a) FEIST, Ber. 1890, pag. 3734. 2) PAAL u. HOERMANN, Ber. 1889, pag. 3230. 3) WEBER, Ann. chem. pharm. 241, pag. 1. 4) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 2903. 5) SCHIFF u. PILUTI, Ber. 1883, pag. 1608. 6) LEPETIT, Ber. 1887, pag. 1338 u. 2397. 7) LEPETIT, Gazz. chim. 17, pag. 469. 8) EPSTEIN, Ann. chem. pharm. 231, pag. 1. 9) MESSINGER, Ber. 1886, pag. 196. 10) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 1512. 11) JEAURENAUD, Ber. 1888, pag. 1783.

Diphenylpyroncarbonsäure mit wässrigem conc. Ammoniak erhalten, schmilzt bei 237—240°; sie wird in der Wärme von alkoholischem Ammoniak, aber nicht von Sodalösung und Natronlauge aufgenommen (1 a).

α'α-Diphenylisonicotinsäure, $C_{18}H_{13}NO_2$,  , wird durch Erhitzen von α'α-diphenyldihydroisonicotinsaurem Ammonium oder vortheilhafter durch ½ stündiges Erhitzen von Diphenacylessigsäure oder Diphenacylmalonsäure mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 120° erhalten. Die bei dieser Darstellungsmethode gleichzeitig sich bildende α'α-Diphenylisonipecotinsäure bleibt in Lösung, wenn der mit Natronlauge versetzte Röhreninhalt nach dem Verjagen des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert wird (1, 2).

Die α'α-Diphenylisonicotinsäure krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, aus Eisessig in kurzen, dicken Prismen, welche bei 275° schmelzen und unzersetzt sublimiren; sie ist in Chloroform und Benzol schwer, in heissem Alkohol oder Eisessig etwas leichter löslich; sie wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien sowie von conc. Mineralsäuren leicht aufgenommen; die Lösungen in Salz- oder Schwefelsäure scheiden beim Verdünnen mit Wasser die freie Säure in feinen, weissen Nädelchen ab, die Lösung in Salpetersäure wird durch Wasser nicht zersetzt.

Die α'α-Diphenylisonicotinsäure wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und von Chromsäure in Eisessiglösung selbst bei langem Kochen kaum angegriffen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Eisenvitriol eine schmutziggelbe Färbung; beim Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalk entsteht αα'-Diphenylpyridin.

Das Kaliumsalz scheidet sich auf Zusatz von conc. Kalilauge als Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Das Natriumsalz, wie das Kaliumsalz erhalten, bildet langgestreckte, glänzende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blätter.

Das Silbersalz, $C_5H_2(C_6H_5)_2NCOOAg$, ist ein weisser, schwerer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, der in heissem Wasser etwas löslich ist.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Säure in krystallinischen Flocken ab, welche ausserordentlich unbeständig sind.

Das Chromat ist ein amorpher, dunkelrother Niederschlag, der durch Wasser zerlegt wird.

Das Goldsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, aber nicht ohne Zersetzung löslich ist.

α'α-Diphenyldihydroisonicotinsäure scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in weissen, krystallinischen Flocken ab, welche durch concentrirte Salzsäure in Diphenacylessigsäure zurückverwandelt werden (1).

Das Ammoniumsalz, $C_5H(C_6H_5)_2NCOONH_4$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak während 1—2 Tagen auf Diphenacylessigsäure in geschlossenen Gefässen erhalten, bildet weisse, halbkuglig gruppirte Nadeln, welche bei 270° schmelzen und dabei unter Ammoniakabspaltung in α'α-Diphenylisonicotinsäure übergehen; es ist in Wasser und concentrirter Salzsäure leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Baryumchlorid einen weissen, flockigen, in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat eine schwere, weisse, sich bald unter Schwärzung zersetzende Fällung.

α'α-Diphenylisonipecotinsäure, α'α-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure, $C_5H_7(\overset{\alpha'\alpha}{C_6H_5})_2NHCOOH\,(\gamma)$.

Darstellung vergl. α'α-Diphenylisonicotinsäure.

Das mit Sodalösung schwach alkalisch gemachte Filtrat scheidet auf Zusatz von Essigsäure die Hexahydrosäure in weissen, krystallinischen Flocken ab, die nach dem Trocknen von den beigemengten amorphen Nebenprodukten durch Auskochen mit wenig Alkohol oder Chloroform befreit werden (1).

Die α'α-Diphenylisonipecotinsäure scheidet sich bei langsamem Verdunsten aus verdünnter Essigsäure in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen ab, welche von Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht, von freiem und kohlensaurem Alkali, von verdünnten Mineralsäuren sowie von verdünnter Essigsäure leicht aufgenommen werden; die Hexahydrosäure sublimirt unzersetzt nnd schmilzt bei 339°.

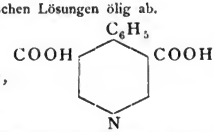
Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Baryumchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Silbernitrat eine schwere, weisse, ziemlich lichtempfindliche Fällung.

Das Kalium- und Natriumsalz werden aus wässriger Lösung durch überschüssiges, concentrirtes Alkali als Oele abgeschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

Die Salze mit flüchtigen Säuren erleiden beim Eindampfen der wässrigen Lösungen vollkommene Dissocation.

Nitroso-α'α-diphenylisonipecotinsäure, $C_5H_7(\overset{\alpha'\alpha}{C_6H_5})_2N(NO)COOH(\gamma)$, scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer Lösung von α'α-Diphenylisonipecotinsäure in verdünnter Salzsäure in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nädelchen ab, welche zum grössten Theil unzersetzt sublimiren, bei 159° schmelzen und in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich sind. Die Nitrososäure wird von Alkalien aufgenommen und durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgefällt (1).

Die Alkalisalze scheiden sich aus concentrirten, alkalischen Lösungen ölig ab.

γ-Phenyldinicotinsäure, $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$, 

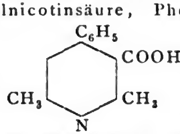
entsteht, wenn das dreifach saure Kaliumsalz der γ-Phenylpyridintetracarbonsäure so lange auf 170° erhitzt wird, bis der Gewichtsverlust den für 2 Mol. Kohlensäure berechneten Werth erreicht. Die Reindarstellung geschieht durch das Kupfersalz (3).

Die γ-Phenyldinicotinsäure bildet kleine, grünlich-gelbe Blätter, welche meistens 1 Mol. Krystallwasser enthalten; die wasserhaltige Säure schmilzt bei 229—230°, die wasserfreie bei 245—246° unter Verkohlung.

Das Baryum- und Calciumsalz sind krystallinische Niederschläge.

Das Kupfersalz, $C_5H_2(C_6H_5)N(COO)_2Cu + 2H_2O$, ist ein blauer, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag.

B. Säuren mit 4 Seitenketten.

α'α-Dimethyl-γ-phenylnicotinsäure, Phenyllutidinmonocarbonsäure, $C_{14}H_{13}NO_2 + H_2O$,  , wird aus dem Aethylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten; die Reindarstellung geschieht durch das Kupfersalz (4).

Die $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-phenylnicotinsäure krystallisirt aus wenig heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in kleinen, stark glänzenden Prismen, welche bei 120 bis 130° ihr Krystallwasser verlieren und alsdann bei 189—190° schmelzen.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfliesslich

Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des undeutlich krystallinischen, beim Kochen mit Wasser braun werdenden Silbersalzes, des pulvrigen Quecksilbersalzes und des erst in der Hitze krystallinisch ausfallenden Cadmiumsalzes; die Salze der Sesquioxyde sind unlöslich.

Das Kupfersalz, $[C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)NCOO]_2Cu$, scheidet sich als grünlich-blaue, gelatinöse Fällung ab, welche beim Erwärmen auf 70—80° violett, pulvrig und vollkommen unlöslich wird.

Das Platinsalz, $[C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)NCOOH \cdot HCl]PtCl_4 + H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, orangerothe, rechtwinklige Prismen.

Der Aethylester, $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)NCOOC_2H_5$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des sauren Aethylesters der $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-phenyldinicotinsäure über 300°; die Kohlensäureabspaltung ist beendigt, sobald ruhiges Sieden der Rectionsmasse eintritt. Der Ester ist eine helle, sehr dicke, bei 316—320° siedende Flüssigkeit, welche in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Die einfachen Salze krystallisiren schlecht oder gar nicht.

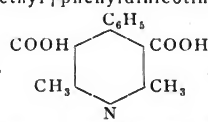
Das entsprechende Platinsalz, $(C_{16}H_{17}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet hellrothe, kugelige Aggregate, welche bei 196° unter Zersetzung schmelzen.

Das Jodmethylat, $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)NCOOC_2H_5 \cdot CH_3J$, durch mehrstündiges Erwärmen des Aethylesters mit Jodmethyl (gleiche Gewichtstheile) auf 100° erhalten, bildet lange, glänzende Nadeln, welche bei 205—206° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die warme alkoholische Lösung des Jodmethylats entsteht

ν-Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid, $C_{15}H_{15}O_2N$. Dasselbe bildet breite, stark glasglänzende, rhombische (?) Tafeln (aus Benzol), die meist 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, dasselbe aber sofort an der Luft verlieren und in ein schneeweisses Pulver zerfallen, oder kleinere, benzolfreie Krystalle von schwächerem Glanz. Schmp. 160—161°. Das Dehydrid wird von heissem Benzol und Alkohol leicht, von siedendem Wasser und Aether nur spurenweise aufgenommen. Durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170 bis 180° entsteht das methylirte Pseudostyril des Phenylpicolins (4).

C. Säuren mit 5 Seitenketten.

$\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-phenyldinicotinsäure, Phenyllutidindicarbonsäure,

$C_{15}H_{13}NO_4$, 

, ist im freien Zustande nicht bekannt (5).

Das Kaliumsalz entsteht aus dem Diäthylester durch Verseifen mit alkoholischem Kali und liefert bei der Oxydation mittelst Chamäleonlösung γ-Phenylpyridintetracarbonsäure.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_6H_5)N(COOC_2H_5)_2$, wird aus dem $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-phenyldihydrodinicotinsäureester durch Oxydation mittelst salpetriger Säure erhalten; Schmp. 66 bis 67°.

Der Monoäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_6H_5)N{<}{}^{COOC_2H_5}_{COOH}$, durch anhaltendes Kochen des Diäthylesters mit etwas weniger als der 1 Mol. entsprechenden Menge von alkoholischem Kali erhalten, bildet glänzende, würfelähnliche, bei 179—180° schmelzende Krystalle, welche in heissem Wasser und Aether sehr schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich sind. Derselbe zerfällt bei der Destillation in $\alpha'\alpha$-Dimethyl-γ-phenylnicotinsäure und Kohlensäure. Die neutrale Lösung der

Aethersäure giebt mit Zinksalzen in der Siedehitze eine Fällung von mikroskopischen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen, mit Cadmiumsalzen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ähnlichen Niederschlag, mit Silber- bezw. Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen starke, weisse Fällungen; am charakteristischsten ist das fast ganz unlösliche und amorphe, hellviolette, pulverartig ausfallende Kupfersalz (4).

α'α-Dimethyl-γ-metanitrophenyldinicotinsäureäthylester, m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureäther, $C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2[C_6\overset{\gamma}{H}_4(N\overset{m}{O}_2)]N{<}^{COOC_2H_5(\beta')}_{COOC_2H_5(\beta)}$, aus dem entsprechenden Hydroester (s. u.) durch Oxydation mittelst salpetriger Säure gewonnen, bildet glänzende, farblose Tafeln vom Schmp. 65°.

Das Nitrat bildet spiessförmige, fast farblose Krystalle vom Schmp. 129—130°.

Das Platinsalz, $(C_{19}H_{20}N_2O_6 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, welcher bei 202° unter Zersetzung schmilzt.

α'α-Dimethyl-γ-metaamidophenyldinicotinsäure, m-Amidophenyllutidindicarbonsäure, $C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2[C_6\overset{\gamma}{H}_4(\overset{m}{N}H_2)]N{<}^{COOH(\beta')}_{COOH(\beta)}$, wird durch Verseifung des entsprechenden Esters mit alkoholischem Kali und vorsichtigem Zusatz von Salzsäure in Form weisser, kleiner, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Nädelchen gewonnen, die bei 238° unter Zersetzung schmelzen. Die Amidosäure bildet durch Diazotirung mit Aminen und Phenolen Farbstoffe, die den aus dem entsprechenden Amidoester (s. d.) erhaltenen sehr ähnlich sind (6).

Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich.

Das Baryumsalz, $(C_{15}H_{13}N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$, bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (7).

Der Aethylester, $C_5(CH_3)_2(C_6H_4NH_2)N(COOC_2H_5)_2$, aus dem entsprechenden Nitroester durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in schönen, farblosen Tafeln vom Schmp. 109—110°, welche von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

Das Platinsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, bildet feine, hellgelbe, mikroskopische Nadeln, welche sich über 260° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Die Acetylverbindung, $C_5(CH_3)_2(C_6H_4NH \cdot CH_3CO)N(COOC_2H_5)_2 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder in durchsichtigen Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 131°, welche in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich sind (7).

Azofarbstoffe aus α'α-Dimethyl-γ-metaamidophenyldinicotinsäureäthylester bilden sich mit grosser Leichtigkeit durch Zusatz von aromatischen Aminen, weniger gut von Phenolen, besser von Naphtolen zur salzsauren Lösung des Diazophenyldicarbonsäureäthylesters (6).

Dimethylamidobenzolazophenyllutidindicarbonsäureäthylester, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 \cdot C_5(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in flachen, feuerrothen Nadeln vom Schmp. 167°.

β-Naphtolazophenyllutidindicarbonsäureäthylester, $(\overset{\beta}{O}H)C_{10}H_6 - N_2 - C_6H_4 \cdot C_5(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$, bildet feine, seideglänzende, mennigrothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 152° (aus Eisessig).

α'α-Dimethyl-γ-metaoxyphenyldinicotinsäureäthylester, $C_5(\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2[C_6\overset{\gamma}{H}_4(\overset{m}{O}H)]N(COOC_2H_5)_2(\beta\beta')$, aus dem entsprechenden Amidoester durch Diazotirung etc. erhalten, krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmp. 174° (6).

α'α-Dimethyl-γ-phenyldihydrodinicotinsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt (5).

Der Aethylester, $C_5H_2(CH_3)_2(C_6H_5)N(COOC_2H_5)_2$, bildet sich beim Erwärmen einer Mischung von Benzaldehyd (1 Mol.) und Acetessigester (2 Mol.) mit dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks.

α'α-Dimethyl-γ-orthonitrophenyldihydrodinicotinsäureäthylester, o-Nitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureester, $C_5H_2[C_6\overset{\gamma}{H}_4(N\overset{o}{O}_2)](\overset{\alpha'\alpha}{CH_3})_2N{<}^{COOC_2H_5(\beta')}_{COOC_2H_5(\beta)}$

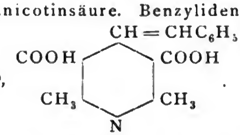
wird am vortheilhaftesten durch Einwirkung gleicher Moleküle o-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester auf alkoholisches Ammoniak erhalten; hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 119—120° (6).

Gleichzeitig entsteht die Verbindung, $C_{19}H_{20}N_4O_5$ oder $C_{19}H_{22}N_4O_5$, welche aus Amylalkohol sich in voluminösen, gelben Nädelchen vom Schmp. 189° abscheidet; schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{20}N_4O_5 \cdot HCl$, ist ein schwer lösliches, hellgelbes, sehr unbeständiges Pulver. Das Platinsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{19}H_{20}N_4O_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dieser Körper, welcher durch Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt wird, geht durch vorsichtige Oxydation mittelst salpetriger Säure in eine neue Verbindung von gleicher Zusammensetzung über; glänzend weisse Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 192° (6).

α'α-Dimethyl-γ-metanitrophenyldihydrodinicotinsäureäthylester, Metanitrophenyllutidindicarbonsäureäther, $C_5H_2\overset{\alpha'\alpha}{(CH_3)_2}[C_6\overset{\gamma}{H_4}\overset{m}{(NO_2)}]N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5(\beta')\\ \diagdown COOC_2H_5(\beta)\end{matrix}$, aus Metanitrobenzaldehyd, Acetessigester und alkoholischem Ammoniak auf die gewöhnliche Weise erhalten, bildet wohl ausgebildete, compacte, bei 161° schmelzende Tafeln (aus Alkohol), welche in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Aceton sehr leicht löslich sind. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht der α'α-Dimethyl-γ-metanitrodinicotinsäureester (s. o.) (6).

α'α-Dimethyl-γ-paranitrophenyldihydrodinicotinsäureäthylester, p-Nitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther, $C_5H_2\overset{\alpha'\alpha}{(CH_3)_2}[C_6\overset{\gamma}{H_4}\overset{p}{(NO_2)}]N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5(\beta')\\ \diagdown COOC_2H_5(\beta)\end{matrix}$, aus den entsprechenden Componenten in der gewöhnlichen Weise erhalten; ist eine schwer zu reinigende, krystallinische Substanz vom Schmp. 118—122° (6).

α'α-Dimethyl-γ-benzylidendinicotinsäure. Benzylidencollidindicarbonsäure, $C_{17}H_{15}NO_4 + 2H_2O$,



Darstellung. Man kocht den Aethylester (58·3 Grm.) mit alkoholischem Kali (135 Grm., jedes Gramm enthält 0·124 Grm. Kali) und fällt das entstandene Kaliumsalz, nachdem ein Theil des Alkohols verjagt ist, mit Aether; letzteres wird durch Salzsäure zerlegt (8).

Die α'α-Dimethyl-γ-benzylidendinicotinsäure bildet federartig verästelte Krystalle (aus Wasser), oder zierliche, aus mikroskopischen Tafeln mit krummen Kanten bestehende Rosetten, welche wasserhaltig bei 218—219°, wasserfrei bei 241° schmelzen und einen stark bittern Geschmack besitzen; sie ist in heissem Alkohol sehr leicht, in Wasser und Chloroform schwerer, in Aether noch schwerer, in Benzol fast gar nicht löslich.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelatinöse, mit Mercuronitrat eine amorphe, gelblich weisse, mit Silbernitrat eine spärliche, flockige, weisse Fällung. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen reichlichen, lichtempfindlichen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag.

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf die alkalische Lösung entsteht eine mikrokrystallinische Verbindung, welche durch Salzsäure in eine chlorfreie, schön krystallinische Substanz, $C_{17}H_{13}NO_4 + 2H_2O$, übergeführt wird. Messinger hält diese Verbindung für ein in der Seitenkette hydroxylirtes Pyridinderivat (9).

Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung wird die Benzylidencollidindicarbonsäure in die α'α-Dimethyl-γ-carbodinicotinsäure übergeführt.

Das Kaliumsalz, $C_{17}H_{13}NO_4K_2 + 3H_2O$, bildet grosse, durchsichtige Krystalle.

Das Chlorhydrat ist ein gelblicher, voluminöser Niederschlag, der durch Wasser schon in der Kälte zersetzt wird.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rothgelbe, lange, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Der Diäthylester, $C_5(CH_3)_2(C_8H_7)N(COOC_2H_5)_2$, aus dem Dihydroester durch Oxydation mittelst salpetriger Säure gewonnen, bildet lange, weisse, fettglänzende Spiesse vom Schmp. 39°, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

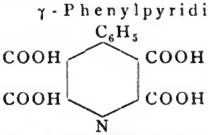
Der Ester bildet mit Säuren gelbe, in haarförmigen seideglänzenden Krystallen sich abscheidende Salze; das in kaltem Alkohol schwer lösliche Nitrat wird durch Wasser zersetzt.

Das Platinsalz, $(C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in spitzen, sternförmig gruppirten Nädelchen vom Schmp. 195°.

α'α-Dimethyl-γ-benzylidendihydrodinicotinsäureäthylester, Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureester, $C_5H_2\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)}(CH = \overset{\gamma}{CH} \cdot C_6H_5)N{<}^{COOC_2H_5(\beta')}_{COOC_2H_5(\beta)}$, in der üblichen Weise aus Zimmtaldehyd, Acetessigester und alkoholischem Ammoniak erhalten, bildet warzige Gruppen von mikroskopischen, kreuz- und sternförmig verwachsenen, weissen Nadeln, welche eine gelbliche Fluorescenz besitzen und nach vorhergehendem Sintern bei 148—149° schmelzen. Der in Aether und in heissem Alkohol leicht lösliche Dihydroester wird durch Oxydation mittelst salpetriger Säure in den Aethylester der α'α-Dimethyl-γ-benzylidendinicotinsäure übergeführt (8).

α'α-Dimethyl-γ-benzyldihydrodinicotinsäureäthylester, Benzyllutidinhydrodicarbonäthylester, $C_5H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2(\overset{\gamma}{CH_2} \cdot C_6H_5)N(COOC_2H_5)_2(\beta'\beta)$, durch Erwärmen von Phenylessigaldehyd (8 Grm.), Acetessigester (17 Grm.) und 8 proc. Ammoniak (20 Grm.) auf dem Wasserbade erhalten, bildet gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln (aus Alkohol), welche bei 115° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Durch Oxydation mittelst salpetriger Säure entsteht unter gänzlicher Zerstörung der in γ-Stellung substituirten, aromatischen Seitenkette α'α-Dimethyldinicotinsäure (11).

γ-Phenylpyridintetracarbonsäure, $C_{15}H_9NO_8 + 3H_2O$,



, wird durch Oxydation des Kaliumsalzes der α'α-Dimethyl-γ-phenyldinicotinsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhalten; die Reindarstellung gelingt am besten mit Hülfe des Kupfersalzes (10).

Die γ-Phenylpyridintetracarbonsäure bildet kleine, glänzende Krystalle, welche bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und bei 205—207° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen; sie ist in Aether mässig, in reinem Wasser sehr leicht löslich und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Durch Destillation mit Kalk entsteht γ-Pyridin.

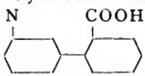
Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Quecksilberoxydul-, Blei-, Silbersalzen in der Kälte Niederschläge, mit Eisenchlorid in der Wärme einen dicken, weissgelben, flockigen Niederschlag, mit Cadmiumsulfat eine glänzende, krystallinische Abscheidung (dünne Tafeln). Mit Eisenoxydulsalzen entsteht eine dunkelrothe Färbung.

Das dreifach saure Kaliumsalz, $C_5(C_6H_5)N{<}^{(COOH)_3}_{COOK} + H_2O$, bildet kleine, harte Prismen oder Pyramiden, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Baryumammoniumsalz, $\left[C_5(C_6H_5)N{<}^{(COO)_3}_{COONH_4}\right]_2 Ba_3 + 6H_2O$, ist ein aus mikroskopisch kleinen, spitzen Täfelchen bestehender Niederschlag, der, einmal ausgeschieden, nur noch schwer und zwar etwas mehr in kaltem als in heissem Wasser löslich ist.

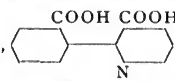
Das Kupfersalz, $C_5(C_6H_5)N{<}^{(COO)_2Cu}_{(COO)_2Cu} + 7H_2O$, scheidet sich aus der mit Kupfersulfat versetzten Lösung des Ammoniumsalzes vollständig beim Kochen als schweres, himmelblaues, krystallinisches Pulver (kleine, regelmässige Rhomboëder) ab, das, einmal ausgeschieden, fast ganz unlöslich ist.

Carbonsäuren mit Carboxylgruppen in der aromatischen Seitenkette*).

αβ-Pyridylbenzoësäure, β-Phenylpyridinmonocarbonsäure, $C_{12}H_9NO_2$, , aus der β-Phenylpyridindicarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen auf 180—185° erhalten, krystallisirt aus Wasser in spröden Nadeln, aus Alkohol in weichen, weissen Krystallfäden, welche bei 185° schmelzen und unzersetzt destilliren; sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bräunlich gelbe, mit Eisenvitriol keine Färbung. Bei der Oxydation mit Chrom- und Schwefelsäure entsteht Nicotinsäure, bei der Destillation des Kalksalzes β-Phenylpyridin (1).

Das Calciumsalz, $(C_5H_4N \cdot C_6H_4COO)_2Ca + 2H_2O$, bildet feine, lange, seideglänzende Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Kupfersalz, $(C_5H_4N \cdot C_6H_4COO)_2Cu + \frac{1}{2}$ bis $1H_2O$(?), ist ein schwerer, röthlich violett werdender, krystallinischer Niederschlag, der, einmal abgeschieden, in Wasser nicht löslich ist.

α-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4$, , entsteht durch Oxydation von α-Naphtochinolin mittelst Kaliumpermanganat (1).

Darstellung. Zu dem Zweck werden 5 Grm. Base in 700 Grm. Wasser vertheilt und in die auf 40—50° erwärmte Mischung eine kalt gesättigte Lösung von 12 Grm. Kaliumpermanganat nach und nach eingetragen. Die vom Braunstein ablaufende Flüssigkeit wird nach der Neutralisation mit Schwefelsäure durch Eindampfen concentrirt, um das entstandene Kaliumsulfat durch Alkohol ausfällen zu können. Das in Lösung bleibende Kaliumsalz der α-Phenylpyridindicarbonsäure wird nach dem Verdunsten des Alkohols durch Salzsäure zerlegt. Da das von der ausgefällten Säure ablaufende Filtrat noch α-Phenylpyridincarbonsäure gelöst enthält, so wird dasselbe nach dem Versetzen mit Salzsäure eingedampft, und der hinterbleibende Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das in Lösung gehende Chlorhydrat der Säure wird nach dem Verdunsten des Alkohols durch viel Wasser zersetzt.

Die α-Phenylpyridindicarbonsäure bildet kreideweisse, undeutliche Kryställchen, welche in kaltem Alkohol und Wasser sehr schwer löslich sind; sie schmilzt etwa bei 230—235° unter Aufschäumen zu einer gelblichen, rasch grünblau, dann dunkel indigoblau werdenden Flüssigkeit, die dunkelblaue, bei stärkerem Erhitzen dunkelviolette Dämpfe entwickelt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach röthliche, mit Eisenvitriol keine Färbung.

*) 1) SKRAUP und COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 436. 2) KUNTZE u. DÖBNER, Ann. chem. pharm. 249, pag. 109. 3) DÖBNER und PETERS, Ber. 1890, pag. 1228. 4) REED, Journ. f. pr. Chem. (2) 35, pag. 310. 5) IMMERHEISER, Ber. 1889, pag. 402. 6) SEITZ, Ber. 1889, pag. 254. 7) WEIDEL und STRACHE, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 289.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silber-, Blei- und Quecksilbersalzen weisse Niederschläge, mit Kupferacetat eine azurblaue Flüssigkeit, welche nach mehrtägigem Stehen feine, violettblaue Nädelchen fallen lässt.

Die Säure liefert bei der Destillation ihres Kalksalzes α-Phenylpyridin, beim Erhitzen für sich auf 240—245° einen dunkelblauen, leicht zersetzlichen, vielleicht ketonartigen Körper; durch Einwirkung von trocknem Brom entsteht ein Dibromderivat.

Das Calciumsalz, $\left.\begin{matrix}C_5H_3NCOO\\ |\\ C_6H_4COO\end{matrix}\right> Ca + 2H_2O$, bildet kleine, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln, welche ihr Krystallwasser erst bei 290° verlieren.

Das Kupfersalz, $\left.\begin{matrix}C_5H_3NCOO\\ |\\ C_6H_4COO\end{matrix}\right> Cu + 4H_2O$, bildet violette, auch in kochendem Wasser nicht lösliche Nädelchen.

Das Silbersalz, $\begin{matrix}C_5H_3NCOOAg\\ |\\ C_6H_4COOAg\end{matrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht violett grau färbt.

Das Chlorhydrat, $\begin{pmatrix}C_5H_3NCOOH\\ |\\ C_6H_4COOH\end{pmatrix} HCl$, scheidet sich in weissen Krystallkrusten ab, die in wenig Wasser unzersetzt löslich sind, durch viel Wasser aber zersetzt werden.

Das Platinsalz, $\left[\begin{pmatrix}C_5H_3NCOOH\\ C_6H_4COOH\end{pmatrix} HCl\right]_2 PtCl_4 + 3H_2O$, bildet orangegelbe, glänzende Blätter, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

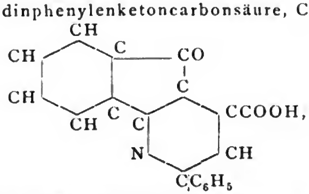
α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_7Br_2NO_4$, durch Einwirkung von Brom auf α-Phenylpyridindicarbonsäure bei gelinder Temperatur und Lösen des so gewonnenen Reactionsproduktes in heissem Wasser erhalten, bildet lichtgelbe, bei 204—205° schmelzende Krystallkörner, welche in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind (1).

Die wässrige Lösung des neutralen Ammoniumsalzes giebt mit Eisenvitriol eine vorübergehende, schwachgelbe Färbung, mit Eisenchlorid eine gelblich rothe, flockige Abscheidung.

Das Calciumsalz scheidet sich beim Stehen in kleinen, gelblich weissen Wärzchen ab.

Das Kupfersalz ist eine hellgrüne, flockige Ausscheidung, das Bleisalz ist eine weisse, pulvrige Fällung, das Silbersalz ist ein weisser, gelatinöser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag.

α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure, $C_{19}H_{11}NO_3$,



wird neben der α'α-Diphenylpyridintricarbonsäure bei der Oxydation von α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure erhalten und aus der vom Braunstein ablaufenden Flüssigkeit nach dem Concentriren durch Ansäuern abgeschieden.

Die Trennung der beiden Säuren erfolgt durch Auskochen des Niederschlages mit Wasser oder noch besser mit sehr verdünnter Essigsäure, in welcher die Ketonsäure so gut wie unlöslich ist, während die α'α Diphenylpyridintricarbonsäure in Lösung geht.

Die α-Phenylpyridinphenylenketonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol

in langen, seideartigen, orangerothen Nadeln, aus Eisessig in kurzen, glänzenden, orangerothen Nadeln, welche bei 226° schmelzen und in Wasser, sowie in verdünnten Säuren nicht löslich sind; sie wird schon in der Kälte von Aceton und Aether und mit weingelber Farbe von Ammoniak, fixen Alkalien, sowie von Alkalicarbonaten aufgenommen; aus ihrer Lösung in concentrirten Säuren wird sie durch Wasser unverändert gefällt. Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht α-Phenylpyridinphenylenketon (2).

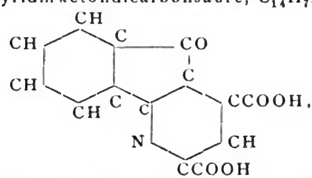
Das Ammoniumsalz bildet gelbe, wollige, feine Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die verdünnte Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium hellgelbe, krystallinische Niederschläge; Bleinitrat fällt citronengelb, Kupfersulfat hellgrün, Eisenchlorid dunkelorangeroth; sämmtliche Niederschläge sind in Wasser sehr schwer löslich.

Die Alkalisalze bilden feine, wollige, gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Das Silbersalz, $C_{19}H_{10}NO_3Ag$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes in hellgelben, in Wasser fast unlöslichen Flocken gefällt.

α'-Phenylenpyridinketondicarbonsäure, $C_{14}H_7NO_5$,



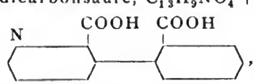
wird durch Oxydation von α-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure oder von α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung in der Wärme erhalten (3).

Darstellung. 20 Grm. der Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure werden mit 5 Grm. Kalihydrat in 2 Liter Wasser gelöst. Zu der auf dem Wasserbade auf etwa 80—90° erwärmten Lösung wird eine 5 proc. wässrige Lösung von 53 Grm. Kaliumpermanganat allmählich in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Beendigung der Oxydation wird der Braunstein abfiltrirt, mit Wasser wiederholt ausgekocht und die gesammte Flüssigkeit eingedampft. Beim Neutralisiren mit Salzsäure scheidet sich die α'-Phenylenpyridinketondicarbonsäure als gelber Niederschlag ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 6—7 Grm. reine Säure.

Die α'-Phenylenpyridinketondicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 264°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, löslich in heissem Wasser, Aceton und Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rothgelber Farbe auf.

Das Silbersalz, $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, ist ein voluminöser, gelblicher Niederschlag.

β-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$,



entsteht durch Oxydation des β-Naphtochinolins mittelst Kaliumpermanganatlösung. Die Darstellung geschieht nach der bei der α-Phenylpyridindicarbonsäure angegebenen Methode (1).

Die β-Phenylpyridindicarbonsäure bildet farblose (häufig weisse, undurchsichtige) zackige, unregelmässige Krystalle (aus Wasser) oder kurze, wasserklare, besser ausgebildete Prismen (aus Alkohol), welche bei 207° unter Aufschäumen

schmelzen und einen schwachen, aber unangenehm sauren Geschmack besitzen; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Aether und Benzol äusserst schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen bildet sich β-Phenylpyridinmonocarbonsäure, bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk entsteht neben bräunlichen Krystallen β-Phenylpyridin. Die wässrige Lösung der Säure wird von Eisenvitriol orangeroth gefärbt, von Eisenchlorid gelblich-weissflockig gefällt.

Die wässrige Lösung des neutralen Ammoniumsalzes giebt mit Chlorcalcium erst nach langem Stehen feine, federartig verzweigte Nadeln, mit Chlorbaryum nach noch längerer Zeit weisse, kurze Prismen, mit Nickelsulfat zunächst eine lichtblaue Färbung, bei weiterem Zusatz eine grünlich blaue Fällung, die beim Kochen gelöst, nach dem Erkalten in chromchloridähnlichen Schüppchen wieder abgeschieden wird. Mit Silbernitrat, Bleizucker, Quecksilberoxydulnitrat entstehen gelblich weisse, beim Kochen krystallinisch werdende Fällungen.

Kaliumsalze.

Das neutrale Salz, $C_{13}H_7NO_4K_2 + 3H_2O$, ist ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehendes Pulver, welches sein Krystallwasser vollständig erst über 300° entlässt.

Das saure Salz, $C_{13}H_8NO_4K + 2H_2O$, gleicht dem neutralen Salz; es verliert sein Krystallwasser bereits bei 170°.

Das Baryumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in lang gestreckten, mikroskopischen Täfelchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Calciumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ca + 3H_2O$, bildet glänzende Krystalle, die, einmal gebildet, auch in kochendem Wasser schwer löslich sind.

Das saure Silbersalz, $C_{13}H_8NO_4Ag + C_{13}H_9NO_4$, bildet kleine, dicke, in Wasser schwer lösliche Blättchen.

Kupfersalze.

Das neutrale Salz, $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$, aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes mit Kupferacetat (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) erhalten, ist ein lichtgrüner, krystallinisch werdender Niederschlag, welcher in Wasser gar nicht, in Kupferacetat dagegen leicht, und zwar mit blauer Farbe löslich ist.

Das saure Salz, $C_{13}H_7NO_4Cu + (C_{13}H_8NO_4)_2Cu$, ist schön lichtviolett gefärbt; es entsteht durch Auflösen des neutralen Salzes in einer Kupferacetatlösung oder durch Eintragen von fein geschlemmtem Kupferoxyd in die kochende Säurelösung.

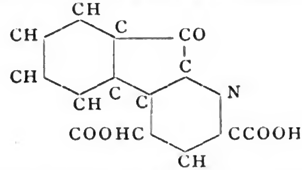
Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$, scheidet sich aus mässig verdünnter Salzsäure in kleinen Krystallkörnern, aus wenig Wasser in hübschen, wasserklaren Prismen ab, die in viel Wasser gelöst, allmählich die freie Carbonsäure abscheiden.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein gelbes Krystallpulver, das merklich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist.

β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure entsteht durch Oxydation von Dimethyl-β-naphtochinolin mittelst Kaliumpermanganatlösung; syrupartige, dicke Flüssigkeit (4).

Das Silbersalz, $C_{15}H_{11}NO_4Ag_2$, ist ein weisser, sich leicht zersetzender Niederschlag.

β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure, $C_{14}H_7NO_5$,



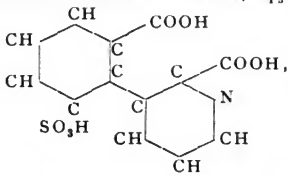
,

wird durch Oxydation der α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung erhalten. Die Darstellung geschieht in der bei der α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure angegebenen Weise (3).

Die β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure bildet citronengelbe, hygroskopische, bei 284° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther schwer, in Aceton, Amylalkohol und Eisessig leicht löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entsteht β-Phenylenpyridinketon.

Das Silbersalz, $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, ist ein weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure, $C_{13}H_9NSO_7$,



wird durch Oxydation von β-naphtochinolinsulfosaurem Kalium mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in 1 proc. Lösung erhalten (5).

Isolirung. Man versetzt die vom Braunstein ablaufende Flüssigkeit bis nahe zur Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und fällt nach dem Einengen der Lösung das entstandene Kaliumsulfat durch Alkohol. Das in Lösung bleibende Kaliumsalz der Carbonsäure wird durch Schwefelsäure zerlegt und das aufs neue entstandene Kaliumsulfat abermals durch Alkohol entfernt. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich die Säure in gelb bis braungefärbten Krusten ab.

Die β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure bildet durchsichtige, farblose, harte Krystalle (aus Wasser), welche mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und einen unangenehm kratzenden, sauren Geschmack besitzen.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Eisenvitriol bei vorsichtigem Zusatz eine tiefrothe Färbung. mit Silbernitrat, Bleiessig, Quecksilberoxydulnitrat schwere, weisse Niederschläge; mit Kupferacetat keine Fällung.

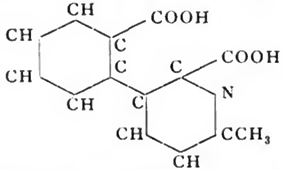
Das Kaliumsalz, $C_{13}H_6NSO_7K_3$, ist eine kaum krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst.

Das saure Baryumsalz, $2[(C_{13}H_6NSO_7)_2Ba_3] + C_{13}H_9NSO_7$ (bei 150°), bildet harte, glasige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das Silbersalz, $C_{13}H_6NSO_7Ag_3$ (bei 100°), ist ein weisser, käsiger, lichtbeständiger Niederschlag, der in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich ist.

Das basische Bleisalz, $(C_{13}H_6NSO_7)_2Pb_3 + Pb(OH)_2$ (bei 110°), ist ein weisser, schwerer, in Wasser merklich löslicher Niederschlag.

β-Phenylpicolindicarbonsäure, $C_{14}H_{11}NO_4(+ H_2O)$,



entsteht durch Oxydation von β-Naphtochinaldin mittelst Kaliumpermanganatlösung (6).

Darstellung. Man suspendirt 10 Grm. Base in 1½ Liter Wasser und fügt nach Zusatz von 10 Grm. reiner, concentrirter Schwefelsäure zu der erkalteten Lösung nach und nach

30 Grm. Permanganat in 500 Cbcm. Wasser. Die vom Braunstein ablaufende Flüssigkeit wird mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt und zur Trockne abgedampft. Nach dem Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Wasser bleibt das Mangansalz der Carbonsäure zurück; dasselbe wird in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der sauren Lösung das Mangan durch Kaliumcarbonat gefällt. Das Filtrat wird genau neutralisirt und die Säure durch das schwer lösliche Zinksalz abgeschieden.

Die Säure scheidet sich bei rascher Krystallisation in weissen, stark glänzenden Nadeln, bei langsamer Verdunstung in farblosen, verwachsenen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Prismen ab, welche bei 201° unter Gasentwicklung schmelzen. Die in Nadeln krystallisirende Modification ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine citronengelbe, mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Natriumsalz, $C_{14}H_9NO_4Na_2 + 2H_2O$, bildet kleine, verwachsene Kryställchen, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich sind.

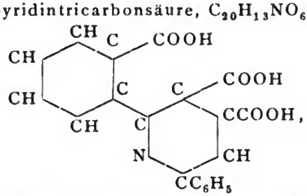
Das Kaliumsalz krystallisirt noch schwieriger, als das Natriumsalz und ist noch leichter löslich.

Das Zinksalz, $C_{14}H_9NO_4Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist weder in kaltem noch in heissem Wasser merklich löslich.

Das Kupfersalz, $C_{14}H_9NO_4Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein blaugrüner, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehender Niederschlag, welcher in Wasser nicht löslich ist.

Die übrigen Metallsalze erzeugen meist amorphe, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge.

α'α-Diphenylpyridintricarbonsäure, $C_{20}H_{13}NO_6$,



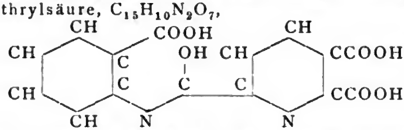
entsteht neben der α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure (s. d.) bei der Oxydation von α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure mittelst Kaliumpermanganat (2).

Die α'α-Diphenylpyridintricarbonsäure krystallisirt aus der gesättigten, alkoholischen Lösung nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in farblosen, zarten Nadeln, welche bei 250° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in kaltem Wasser fast gar nicht, in Aether schwer, in Amylalkohol leicht, in Aceton sehr leicht löslich sind. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in αα'-Diphenylpyridin und Kohlensäure.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Bleinitrat einen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, mit Eisensulfat oder -chlorid fleischfarbige Fällungen; mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, mit Kupfersulfat eine grüne Fällung.

Das Silbersalz, $C_{20}H_{10}NO_6Ag_3$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

Pyridanthrylsäure, $C_{15}H_{10}N_2O_7$,



entsteht durch Kochen der alkalischen Lösung von Kyklothranstinsäure mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation ist beendigt, sobald das Filtrat vom Braun-

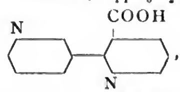
stein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr abscheidet; die Reindarstellung geschieht durch das Silbersalz.

Die Pyridanthrylsäure scheidet sich aus heissem, mit Salpetersäure versetzten Wasser als weisse, perlmutterglänzende Masse ab, welche aus einem Haufwerk von kleinen Krystallblättchen besteht; sie löst sich in reinem, siedendem Wasser schwer und schmilzt nach vorangegangener Bräunung unter Gasentwicklung bei 265—266° (uncorr.) Die Pyridanthrylsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isocinchomeronsäure, bei der Destillation ihres Kalksalzes ein gelbes, basisches, anilin ähnlich riechendes Oel (7).

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag.

Säuren mit zwei Pyridinkernen.

αβ-Dipyridylmonocarbonsäure, $C_{11}H_8N_2O_2 + 1\frac{1}{2}-2H_2O$,



aus der entsprechenden Dicarbonsäure durch Erhitzen auf 130° erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen, zarten Nadeln, welche nach vorhergehendem Sintern bei 182·5—184° schmelzen und unter geringer Zersetzung destilliren; sie ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme aber leicht löslich. Durch Einwirkung von Brom entsteht eine zinnoberrothe, fein-krystallinische Fällung, durch Glühen mit Kalk Dipyridyl.

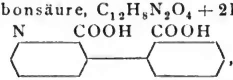
Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Ammoniak Flocken ab, welche sich beim Kochen in ein weisses, allmählich krystallisirendes Harz verwandeln; schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag. Mit Kupferacetat entsteht eine lichtblaue Färbung, welche beim Erwärmen kleine, seideglänzende, himmelblaue Nadeln absetzt. Silbernitrat erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, Eisenvitriol ruft keine, Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung hervor (1).

Das Camdiumsalz, $(C_{11}H_7N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet lange, glänzende, blätterartig vereinigte Nadeln, welche ihr Krystallwasser erst bei 220° verlieren.

Das Silbersalz, $C_{11}H_7N_2O_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, ist ein dichter, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag.

Das Platinsalz scheidet sich beim Eindampfen in orangerothen, schwer löslichen Blättern ab.

αβ-Dipyridyldicarbonsäure, $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$,



entsteht bei der Oxydation von Phenanthrolin mit Kaliumpermanganatlösung, die Isolirung geschieht durch das Silbersalz (1).

Die αβ-Dipyridyldicarbonsäure bildet grosse, farblose, tafelartige trikline Krystalle, welche bei 109—110° ihr Krystallwasser verlieren und wasserfrei bei 214—215°, wasserhaltig bei 217° unter Zersetzung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser, in siedendem Benzol und Aether schwer, in heissem oder angesäuertem Wasser

*) 1) SKRAUP u. VORTMANN, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 570. 2) SKRAUP u. VORTMANN, Monath. f. Chem. 1883, pag. 583. 3) HEUSER u. STÖHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 438. 4) FISCHER u. LOO, Ber. 1886, pag. 2474.

weit leichter, in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid und Eisenvitriol eine gelb- bis blutrothe Färbung. Beim Erhitzen für sich entsteht die entsprechende Monocarbonsäure, beim Glühen ihres Kalksalzes mit Kalk Dipyridyl.

Kaliumsalze.

Das neutrale Salz bildet blendend weisse, schimmernde Kryställchen, welche an der Luft sofort zerfliessen.

Das saure Salz, $C_{12}H_7N_2O_4K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Prismen, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $C_{12}H_6N_2O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser erhalten, scheidet sich beim Erwärmen in körnigen, sehr schwer löslichen Krystallen ab.

Das Calciumsalz, $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 3H_2O$, bildet kleine, schimmernde Blättchen, welche in Wasser merklich löslich sind.

Das Kupfersalz, $C_{12}H_6N_2O_4Cu + 3H_2O$, bildet grünlich-blaue, feinkörnige, in Wasser fast unlösliche Krystalle.

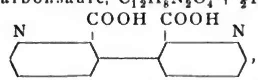
Das saure Silbersalz, $C_{12}H_7N_2O_4Ag + 4H_2O$, scheidet sich aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung in weissen, feder- oder büschelförmig vereinigten Nädelchen ab.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot 2HCl$, hinterbleibt beim Eindampfen als gummöse Masse, die mit concentrirter Salzsäure übergossen nach mehreren Tagen in zum Theil sehr gut ausgebildete, durchsichtige Prismen übergeht, die einzeln und concentrisch angeordnet sind; es ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt bei freiwilligem Verdunsten wieder amorph zurück.

Das Platinsalz, $C_{12}H_8NO_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 6H_2O$, bildet dicke, grosse, gelbe Prismen, welche sich beim Waschen zersetzen.

Das Platinsalz, $C_{12}H_8NO_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ (aus der Mutterlauge erhalten), bildet orangerothe, anscheinend rhombische Täfelchen, die mit Wasser übergossen lichtgelb und trüb werden.

ββ-Dipyridyldicarbonsäure, $C_{12}H_8N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$,



wird durch Oxydation von Pseudophenanthrolin mit Kaliumpermanganatlösung erhalten und aus dem vom Braunstein ablaufenden Filtrate nach der Neutralisation mit Essigsäure durch Kupferacetat gefällt (2).

Die ββ-Dipyridyldicarbonsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Körnern oder selten in langen, ziemlich dicken Prismen, welche ihr Krystallwasser bei 100—105° verlieren und bei 213° (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem und in angesäuertem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether und Chloroform fast gar nicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkel orangeroth gefärbt. Die Dicarbonsäure zerfällt beim Erhitzen für sich oder bei der trockenen Destillation ihres Kalksalzes mit gelöschtem Kalk in Kohlensäure und Dipyridyl.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium nach kurzem Stehen durchsichtige Blättchen, mit Bleizucker, Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen weisse, feinpulvrige Niederschläge, mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen, bei längerem Stehen flockig krystallisch werdenden Niederschlag.

Kaliumsalze.

Das neutrale Salz, $C_{12}H_6N_2O_4K_2 + 5H_2O$, bildet flache, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich sind. Das Krystallwasser entweicht erst bei 370°.

Das saure Salz, $C_{12}H_7N_2O_4K + 2H_2O$, bildet dünne Prismen, welche sich gegen

Alkohol und Wasser wie das neutrale Salz verhalten. Das Krystallwasser entweicht bereits bei 150°.

Das Calciumsalz, $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 5H_2O$, bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche blätterartig verwachsen und in Wasser sehr schwer löslich sind.

Silbersalze.

Das neutrale Salz, $C_{12}H_6N_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in schmalen, sehr schwer löslichen Blättern, welche sich beim Erhitzen ruhig zersetzen.

Das Doppelsalz, $C_{12}H_6N_2O_4Ag_2 + AgNO_3$, bildet schmale, schön ausgebildete Blätter, welche selbst bei vorsichtigem Erhiten sehr heftig verpuffen.

Das Kupfersalz, $C_{12}H_6N_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich aus der mit Kupferacetat versetzten Lösung des Ammoniumsalzes als blaue Gallerte ab, welche schon beim Schütteln in himmelblaue Nädelchen übergeht; es wird von Wasser nicht, von Kupferacetatlösung aber merklich aufgenommen.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$, bildet gut ausgebildete, wasserhelle Prismen, welche in Wasser leicht, etwas schwieriger in concentrirter Salzsäure löslich sind; es wird durch Wasser kaum zerlegt.

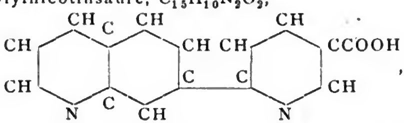
Das Platinsalz, $(C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$, bildet orangegelbe, schimmernde, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, welche in heissem Wasser leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich sind.

α-Methyldipyridyl-α-carbonsäure, $\overset{\alpha}{C}H_3 \cdot C_5H_3N \cdot C_5H_3N \cdot \overset{\alpha}{C}OOH + 5H_2O$, wird durch Oxydation des αα'-Dimethylpyridyls mit Kaliumpermanganatlösung erhalten. Die Abscheidung und Reindarstellung geschieht mittelst des Silbersalzes (3).

Die α-Methyldipyridyl-α-carbonsäure krystallisirt in glänzenden, büschelförmig gruppirten, schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 193° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Die Säure zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig (2—3 Stunden auf 180—190°) in Kohlensäure und α-Methyldipyridyl.

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher, ziemlich voluminöser Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist.

α'-Chinolylnicotinsäure, $C_{15}H_{10}N_2O_2$,



entsteht durch Oxydation von β-Dichinolylin mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Die sich abscheidende Säure wird zur Reinigung wiederholt in warmer Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Die α'-Chinolylnicotinsäure bildet glänzende Nadeln, welche bei 272—273° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Beim Erhitzen ihres Silbersalzes entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Chinolylpyridin.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit schwefelsaurer Magnesia gekocht einen krystallinischen Niederschlag (farblose, radienförmig gruppirte, mikroskopisch kleine Nadeln), mit Kobaltlösung eine röthlich-braune Fällung, die sich nach längerem Kochen in braune Blättchen verwandelt, mit Kupferacetat einen hellgrünen, beim Kochen sich theilweise zersetzenden Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_{15}H_9N_2O_2Ag$, ist ein schwach gelb gefärbter, voluminöser, ziemlich

lichtbeständiger Niederschlag, welcher in warmem Wasser so gut wie nicht löslich ist und bei anhaltendem Kochen compakt krystallinisch wird.

Pyridinderivate mit Carboxylgruppen in der aliphatischen Seitenkette.*)

β-Pyridyl-a-milchsäure, $C_8H_9NO_3 = C_5H_4N \cdot C(CH_3)(OH) \cdot COOH$, entsteht aus dem Pilocarpin unter Abspaltung von Trimethylamin beim Kochen mit Wasser (1).

Die β-Pyridyl-a-milchsäure ist eine gummiartige Masse, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

Ebenso verhält sich das Chlorhydrat, das normale Gold- und Platinsalz. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen werden bei längerem Verweilen im Exsiccator oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 60° unter Verlust ihrer Salzsäure krystallinisch.

Das Goldsalz, $C_8H_9NO_3 \cdot AuCl_3$, bildet tiefgelbe, prismatische Nadeln, welche bei 153 bis 154° schmelzen und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_8H_9NO_3)_2PtCl_4$, bildet verfilzte, prismatische, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln.

β-Pyridyl-a-brompropionsäure wird bei der Destillation von β-Pyridyl-a-milchsäure mit Phosphortribromid in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff erhalten. Die durch das Goldsalz gereinigte Säure ist ein Syrup, der beim Erhitzen mit Trimethylaminlösung im Einschmelzrohr auf 150° in Pilocarpidin übergeführt wird (2).

Das Goldsalz, $C_5H_4N \cdot CBr(CH_3) \cdot COOH \cdot HBr \cdot AuBr_3$, bildet Aggregate von carmoisinrothen Blättchen, welche sich in Alkohol leichter als in Wasser lösen.

β-Pyridyl-a-trimethylaminpropionsäure, Pilocarpidin(?),

$$C_5H_4N \cdot C(CH_3)[N(CH_3)_3] \cdot COOH,$$

entsteht nach HARDY und CALMELS (2) durch mehrstündiges Erhitzen von β-Pyridyl-a-milchsäure mit Trimethylaminlösung im Einschmelzrohr auf 150°. Die

*) 1) HARDY u. CALMELS, Compt. rend. 102, pag. 1562; Ber. 1886, Rf. pag. 703. 2) HARDY u. CALMELS, Compt. rend. 105, pag. 68; Ber. 1887, pag. 575. 3) EINHORN, Ber. 1890, pag. 219. 4) EINHORN, Ber. 1888, pag. 3029; D. P. 48274; Ber. 1889, Rf. pag. 620. 5) LIEBERMANN, Ber. 1888, pag. 2342. 6) LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 1888, pag. 3196. 7) LIEBERMANN, Ber. 1890, pag. 2518; Ber. 1891, pag. 606. 8) STÖHR, Ber. 1889, pag. 1126. 9) MERCK, Ber. 1886, pag. 3002. 10) EINHORN, Ber. 1887, pag. 1221. 11) EINHORN, Ber. 1890, pag. 468. 12) CALMELS u. GOSSIN, Compt. rend. 100, pag. 1143; Jahresber. 1885, pag. 1715. 13) EINHORN u. KLEIN, Ber. 1888, pag. 3335. 14) EINHORN u. MARQUARDT, Ber. 1890, pag. 468; vergl. LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 1890, pag. 508. 15) EINHORN u. MARQUARDT, Ber. 1890, pag. 976. 16) DECKEES u. EINHORN, Ber. 1891, pag. 7. 17) MERCK, Ber. 1885, pag. 1594. 18) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 556. 19) LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 1890, pag. 508. 20) LIEBERMANN, Ber. 1889, pag. 130. 21) LIEBERMANN u. DRORY, Ber. 1889, pag. 680. 22) LIEBERMANN, Ber. 1888, pag. 3372. 23) EICHENGRÜN u. EINHORN, Ber. 1890, pag. 2870. 24) EICHENGRÜN u. EINHORN, Ber. 1889, pag. 1226. 25) MERCK, Ber. 1885, pag. 2264 u. 2952. 26) ANTRICK, Ber. 1887, pag. 321. 27) LIEBERMANN und GIESEL, Ber. 1890, pag. 926. 28) LIEBERMANN, Ber. 1889, pag. 2661. 29) HESSE, Pharmaceut. Ztg. 1887, pag. 407 u. 668; Ber. 1889, pag. 665. 30) LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 1888, pag. 3196, Anmerk. 31) LIEBERMANN, Ber. 1889, pag. 131. 32) MERCK, Inaug.-Dissert. Kiel 1886. 33) EINHORN, Ber. 1888, pag. 47. 34) NOVY, Am. chem. Journ. 10, pag. 147. 35) GINTL u. STORCH, Monatsh. f. Chem. 1887, pag. 79.

so gewonnene Base soll mit dem Pilocarpidin identisch sein und durch Behandlung mit Jodmethyl ein Additionsprodukt liefern, welches bei der Oxydation mittelst Silberpermanganat in Pilocarpin übergeht. Das synthetische Pilocarpidin unterscheidet sich dadurch von dem natürlich vorkommenden Alkaloïde, dass es mit Goldchlorid ein bei 144° schmelzendes Doppelsalz bildet.

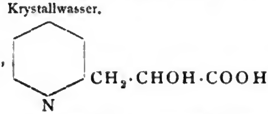
Pilocarpin vergl. Band I, pag. 402.

β-Pyridyltartronsäure, bei der Oxydation von Pilocarpinnitrat (1 Mol.) mit Kaliumpermanganat (6 Mol.) erhalten, ist ein Syrup, welcher bei weiterer Behandlung mit demselben Oxydationsmittel in Nicotinsäure übergeht.

Das Baryumsalz, $C_5H_4N \cdot COH(COO)_2Ba$, wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und bleibt, nochmals in Wasser gelöst, beim Eintrocknen als Gummi zurück, der schliesslich mit 3 Mol. Wasser undeutlich krystallisirt.

Das Silbersalz, $C_5H_4N \cdot COH(COOAg)_2$, ist ein in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz, $C_5H_4N \cdot COH(COO \cdot CuOH)_2 + H_2O$, scheidet sich nur auf Zusatz von Alkohol ab und verliert beim Trocknen das Krystallwasser.

Pyridyl-a-milchsäure, $C_8H_9NO_3$, 

, entsteht beim Kochen von ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin in wässriger Lösung mit Soda (3).

Durchsichtige Prismen vom Schmp. 124—125° (aus absolutem Alkohol).

Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in compakten, dicken, orangefarbenen Säulen vom Schmp. 173—174°.

Das Platinsalz schmilzt bei 202—204°.

Das Kupfersalz, $(C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COO)_2Cu + CuO$, bildet feine, grüne Nädelchen.

Das Silbersalz krystallisirt in weissen Nadeln.

Der Methyl- und Aethylester entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf das Silbersalz in Gegenwart von Alkohol; hellgelbe Oele.

Das Goldsalz des Methylesters schmilzt bei ca. 119°.

Benzoylpyridyl-a-milchsäure, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot \overset{\alpha}{C}HO(COC_6H_5) \cdot COOH$, durch Erwärmen von Pyridyl-a-milchsäure in wässriger Lösung mit Benzoësäureanhydrid erhalten, bildet glänzende, weisse Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 145° unter Zersetzung schmelzen (3).

Das Platinsalz scheidet sich aus verdünntem Alkohol in durchscheinenden, gelben, prismatischen Nadeln ab, die unter Zersetzung bei 179° schmelzen.

Das Silbersalz bildet weisse Nadeln.

Der Methylester, durch Erwärmen des Silbersalzes der Benzoylpyridyl-a-milchsäure mit der molekularen Menge Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein helles Oel; das diesem entsprechende Platinsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 193°.

Pyridylacrylsäure, $C_5H_4N[CH = CH \cdot COOH]$ (α), entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin (neben Pyridyl-a-milchsäure) sowie beim Erwärmen der Pyridyl-a-milchsäure im Vacuum auf 140° (3).

Die Pyridylacrylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in sternartig gruppirten, weissen Nädelchen vom Schmp. 202—203°.

Salze.

Die Halogensalze sind gut krystallisirende Verbindungen.

Das Goldsalz bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 194—195°, das Platinsalz krystallisirt in rothgelben Prismen, die bei 209—210° schmelzen.

Die Alkalisalze bilden gelatinöse Massen, das Calciumsalz scheidet sich aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln ab, das Silbersalz krystallisirt.

Der Methyl- und Aethylester (lange, durchsichtige Nadeln), durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen der Säure erhalten, sind bei niederer Temperatur krystallisationsfähig.

Das Chlorhydrat des Methylesters scheidet sich aus Methylalkohol in weissen, derben Krystallen vom Schmp. 185—186° ab.

Das Jodmethylat, durch Erwärmen der Pyridylacrylsäure in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl auf 100° erhalten, scheidet sich aus Alkohol in nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 219—220° ab.

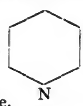
Das Brommethylat, aus dem entsprechenden Jodmethylat durch Schütteln mit Bromsilber erhalten, scheidet sich aus Wasser in Krystallbüscheln ab, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

Pyridylacrylsäuredibromid, $C_5H_4N(CHBr\cdot CHBr\cdot COOH)$ (α), entsteht durch Erwärmen der freien Pyridylacrylsäure in eisessigsaurer Lösung mit Brom auf dem Wasserbade (3).

Das Pyridylacrylsäuredibromid krystallisirt mit Eisessig und schmilzt bei 146·5°. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verliert die Substanz den Krystalleisessig und scheidet sich alsdann in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 127° ab.

Pyridyl-b-brompropionsäure (3).

Darstellung. Das Bromhydrat, $C_5H_4N\cdot \overset{b}{C}HBr\cdot CH_2\cdot COOH\cdot HBr$ (α), entsteht beim Erwärmen von Pyridylacrylsäure mit Eisessig, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur; weisse Nädelchen vom Schmp. 163—164°. Bei vorsichtigem Neutralisiren mit Soda und Erwärmen entsteht Pyridylacrylsäure, Pyridyl-b-milchsäure und Vinylpyridin.

Pyridyl-b-milchsäure, $C_8H_9NO_3$,  $\overset{b}{C}HOH\cdot CH_2\cdot COOH$. Darstellung vergl. Pyridyl-b-brompropionsäure.

Feine, weisse, in Wasser äusserst leicht lösliche Nädelchen.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus absolutem Alkohol in compakten, häufig drüsenförmig-vereinigten, weissen Prismen vom Schmp. 145—146°.

Das Platinsalz bildet gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die, unter dem Mikroskop betrachtet, als salmiakähnlich angeordnete Kryställchen erscheinen und bei 191° schmelzen.

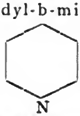
Das Kupfersalz, $(C_5H_4N\cdot CHOH\cdot CH_2COO)_2Cu + CuO$, bildet schöne, saphirblaue Krystalle (charakteristisch).

Der Methyl- und Aethylester, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen der Säure erhalten, sind hellgelbe Oele.

Das Platinsalz des Methylesters krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelben, prismatischen Blättchen vom Schmp. 178·5°.

Das Chlorhydrat des Aethylesters erscheint auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen.

Benzoylpyridyl-b-milchsäure, $C_{15}H_{13}NO_4$,

 $CHO(CO\cdot C_6H_5)CH_2\cdot COOH$,

besitzt ein besonderes Interesse, weil sie höchstwahrscheinlich die Muttersubstanz des Ecgonins ist (3).

Darstellung. Erwärmt man den Pyridin-b-milchsäureäthylester oder dessen salzsaures Salz auf dem Wasserbade 3 Stunden mit Benzoylchlorid, trägt das Reactionsprodukt in Wasser ein, macht mit Soda alkalisch und extrahirt mit Aether, so resultirt ein Oel, welches wahrscheinlich zum grössten Theil aus der Benzoylverbindung des Pyridyl-b-milchsäureäthylesters besteht. Dieses Oel verwandelt sich bei mehrtägigem Stehen mit wenig Salzsäure in das Chlorhydrat der Benzoylpyridyl-β-milchsäure, welches durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird.

Glänzende Prismen (aus heissem Wasser) vom Schmp. 135·5°.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Nadeln.

Das Silbersalz wird durch Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung zu der freien Säure in weissen Krystallen erhalten.

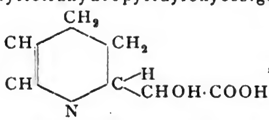
Der Methylester wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Einschmelzrohr erhalten; durchsichtige Prismen (aus Aether) vom Schmp. 79°. Diese Verbindung unterscheidet sich nur durch ein Minus von 4 Wasserstoffatomen vom Cocaïn.

Pyridylglycerinsäure, $C_5H_4N\cdot(CHOH\cdot CHOH\cdot COOH)$ (α), entsteht durch Oxydation von pyridylacrylsaurem Natrium in sehr verdünnter Lösung und bei niederer Temperatur mit übermangansaurem Kalium (3).

Das Chlorhydrat scheidet sich aus Wasser oder absolutem Alkohol in derben, weissen Krystallen ab, die ein Molekül Wasser enthalten und bei 189—190° schmelzen.

Der Aethylester entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Chlorhydrats; viereckige, durchsichtige Tafeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 95—96°. Derselbe liefert bei der Einwirkung von Benzoylchlorid eine aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 121—122° schmilzt.

ν-Methyltetrahydropyridyloxyessigsäure, Cocayloxyessigsäure,

$C_8H_{13}NO_3$, 

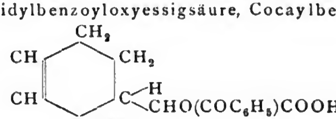
, wird durch 3—4stündiges Erhitzen der Cocaylbenzoyloxyessigsäure mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100° oder besser durch Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat (s. u.) erhalten (4).

Darstellung. In eine Lösung von 6 Grm. Ecgoninchlorhydrat (unter Zusatz von Soda) in 1½ Liter Wasser lässt man bei gewöhnlicher Temperatur 900 Cbcm. einer 3proc. Kaliumpermanganatlösung eintröpfeln. Die Isolirung geschieht in der bei der Cocaylbenzoyloxyessigsäure angegebenen Weise. Die Reindarstellung geschieht durch das Goldsalz.

Die Cocayloxyessigsäure, welche aus dem Chlorhydrat durch Silberoxyd abgeschieden wird, krystallisirt aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser auf Zusatz von Aether in langen, wasserhellen Nadeln, aus Aethylalkohol auf Zusatz von Aether in dicken, undeutlichen Prismen, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind und bei 233° schmelzen.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{13}NO_3\cdot HCl + H_2O$, scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in farblosen Krystallen ab.

Das Goldsalz, $C_8H_{13}NO_3\cdot HCl\cdot AuCl_3 + 2H_2O$, bildet glänzende, gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) vom Schmp. 211°, monosymmetrische Prismen (aus Eisessesig).

ν-Methyltetrahydropyridylbenzoyloxyessigsäure, Cocaylbenzoyloxyessigsäure, $C_{15}H_{17}NO_4$, 

Darstellung. 50 Thle. Benzoylecgonin (in Wasser oder verdünnten, kohlensauren Alkalien gelöst) werden in stark verdünnter, wässriger Lösung mit 69 Thln. Kaliumpermanganat, die ebenfalls in Wasser gelöst sind, bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig oxydirt. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Alkohol zerstört und nach Entfernung des Braunsteins das vorsichtig salzsauer gemachte Filtrat eingedunstet. Aus dem Rückstand lässt sich durch Extraction mit absolutem Alkohol das Chlorhydrat ausziehen; wird jedoch die salzsaure Lösung mit Ammoniak versetzt und dann eingedunstet, so scheidet sich die freie Säure ab (4).

Die Cocaylbenzoyloxyessigsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol oder heissem Wasser in grossen Prismen, welche bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Benzoësäure Cocaylbenzoylessigsäure.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 217—218° ab.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + xH_2O$, bildet gelbrothe Warzen (aus Wasser), welche gegen 233° schmelzen.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei 228° schmelzen.

Der Methylester, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen, ist ein Oel.

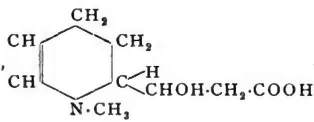
Das dem Ester entsprechende Goldsalz, $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 181—182°.

Der Aethylester, in analoger Weise wie der Methylester gewonnen, ist ein Oel.

Das dem Aethylester entsprechende Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich aus angesäuertem Alkohol in bernsteingelben, durchscheinenden Krystallen ab, welche bei 160·5° schmelzen und in Wasser sehr schwer löslich sind.

Der Propylester, in analoger Weise wie der Methylester gewonnen, ist fest und schmilzt bei ca. 55—58°.

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$,



$+ H_2O$,

vergl. Bd. I, pag. 407.

Nachtrag. Das Ecgonin wird ausser durch Spaltung des Cocaïns durch mehrstündiges Kochen der das Cocaïn begleitenden Nebenalkaloïde (Isatropylcocaïn etc.) (5, 6), mit verdünnter Salzsäure, sowie durch Oxydation des Anhydroecgonins mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (4) erhalten. Dieses Spaltungsprodukt des Cocaïns liefert bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat Cocayloxyessigsäure (4), mittelst Chromsäure und Schwefelsäure Tropinsäure und Ecgoninsäure (7), bei der trocknen Destillation mit Kalk und Zinkstaub α-Aethylpyridin (8). Beim Erhitzen (10 Stunden) mit Phosphorpentachlorid auf 100° (9), oder beim Kochen (2 Stunden) mit Phosphoroxychlorid (10), entsteht unter Wasseraustritt Anhydroecgonin. Das linksdrehende Ecgonin (1 Grm.) verwandelt sich beim Erwärmen mit Aetzkali (1 Grm.) und Wasser (2 Grm.) in 24 Stunden in eine gleich zusammengesetzte, aber rechtsdrehende Base, das Rechtsecgonin (11).

Das Chlorhydrat, $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl$, krystallisirt aus Wasser in Tafeln, welche bei 246° schmelzen (4).

Das Goldsalz scheidet sich aus Alkohol in scharfkantigen, regulären Würfeln, aus wässrigem Alkohol in rhombischen oder monosymmetrischen Krystallen ab, welche wasserhaltig bei 71°, wasserfrei bei 202° schmelzen (4).

Das Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_{14}NO_3)_2Ba + xH_2O$. Das Doppel-

salz, $2Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + (C_7H_5O_2)_2Ba + xH_2O$, ist eine leicht lösliche, amorphe Masse, welche sich in feine Nadeln verwandelt (12).

Das Chlorhydrat des Ecgoninmethylesters, $C_5H_7N(CH_3)CHOH \cdot CH_2COO \cdot CH_3 \cdot HCl + H_2O$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von salzsaurem Ecgonin erhalten; durchsichtige Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 212° (aus Alkohol) (13).

Rechtsecgonin, aus dem gewöhnlichen linksdrehenden Ecgonin (1 Grm.) durch 24 stündiges Erwärmen mit Aetzkali (1 Grm.) und Wasser (2 Grm.) erhalten, bildet glänzende, bei 254° schmelzende, tafelförmige Krystalle, welche in absolutem Alkohol viel schwerer löslich sind als das gewöhnliche Ecgonin. Beim Erhitzen mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, entsteht dasselbe salzsaure Anhydroecgonin, welches man unter gleichen Umständen aus dem gewöhnlichen Ecgonin erhält (14).

Das Chlorhydrat, $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl$ (bei 105° getrocknet), bildet langgestreckte Prismen (aus absolutem Alkohol) oder lange, durchsichtige, flächenreiche, wasserhaltige Krystalle (aus Wasser), welche in absolutem Alkohol sehr schwer, in Wasser äusserst leicht löslich sind; eine 4·4 proc. wässrige Lösung lenkt im 2 Dcm. Rohr die Ebene des polarisirten Lichtes um 1·6° nach rechts ab.

Das Goldsalz, $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet wasserfreie, gelbe, rechteckig begrenzte Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 220°.

Rechtsecgoninmethylester, $C_{10}H_{17}NO_3 = C_5H_7N(CH_3)CHOH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_3$, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf trocknes, in Methylalkohol suspendirtes Rechtsecgoninchlorhydrat erhalten, bildet langgestreckte, prismatische Krystalle (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 115° (14).

Rechtsecgoninäthylester wie die Methylverbindung gewonnen, ist ein nicht erstarrendes Oel (15).

Das entsprechende Goldsalz, $C_{11}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in citronengelben Krystallen vom Schmp 115° ab.

Rechtsecgoninpropylester, wie die Methylverbindung gewonnen, ist ein leicht erstarrendes Oel (15).

Das entsprechende Goldsalz, $C_{12}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet derbe, orangefarbene Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 132°.

Rechtsecgoninisobutylester verhält sich wie der Methylester (15).

Das Goldsalz, $C_{13}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, stellt orangefarbene, durchsichtige Blättchen dar und schmilzt bei 130°.

Rechtsecgoninamylester (15).

Das entsprechende Goldsalz scheidet sich beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. ca. 152° ab.

Verbindungen des Ecgonins mit Säureradicalen.

Isovalerylrechtsecgonin, $C_{14}H_{23}NO_4$, $C_5H_7N(CH_3)[CHO(COC_4H_9)CH_2 \cdot COOH]$, aus dem entsprechenden Chlorhydrat durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten, krystallisirt aus trocknem, mit Aether versetztem Methylalkohol in Nädelchen, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind (16).

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{23}NO_4 \cdot HCl$, entsteht durch Einwirkung von Isovalerylchlorid auf salzsaures Rechtsecgonin bei 114—117°. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, glänzenden Nadeln aus; es färbt sich bei 206° dunkel und schmilzt bei 236°.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Prismen (aus heissem Wasser), welche bei 216° schmelzen.

Benzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O$, $C_5H_7N(CH_3)CHO(COC_6H_5)$

$CH_2 \cdot COOH + 4H_2O$, wird als Nebenprodukt bei der technischen Gewinnung des Cocaïns erhalten (17, 18).

Technisch wird es durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Ecgonin gewonnen (vergl. synthetische Darstellungsweisen des Cocaïns a).

Das Benzoylecgonin bildet durchsichtige, prismenförmige Nadeln, welche von Wasser und Alkohol, von Mineralsäuren und Alkalien leicht, von Aether aber nicht aufgenommen werden; es schmilzt wasserhaltig bei 86—87° (Liebermann und Giesel), 90° (Skraup), in wasserfreiem Zustande bei 188·5—189° (Merck), bei 192—193° (Skraup), bei 195° (Liebermann und Giesel). Die Lösungen reagiren neutral. Das Benzoylecgonin wird durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung oder mit Jodmethyl und Natriummethylat in Einschmelzröhren auf 100° oder besser durch Einwirkung von Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung in den Methylester (Cocaïn), (Liebermann und Giesel) übergeführt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zerfällt es in Ecgonin und Benzoësäure, bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganatlösung entsteht Cocaylbenzoylessigsäure (Einhorn).

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in rothgelben Nadeln, die bündelförmig aneinander gelagert sind und an die kleineren Krystalle federartig ansetzen; es ist in Alkohol sehr schwer löslich. Zersetzungsschmelzpunkt 200°.

Das Goldsalz, $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet schöne, gelbe, bei 202° schmelzende Blättchen (aus heissem Wasser), welche in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Benzoylrechtsecgonin entsteht durch 48 stündiges Erwärmen von Rechtscocaïn mit Wasser (15) oder durch halbstündiges Digeriren einer gesättigten Lösung von Rechtscocaïnchlorhydrat mit concentrirter Salzsäure bei 90° (19).

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl$, bildet kurze, dicke Prismen (aus absolutem Alkohol oder Wasser), welche nach Liebermann und Giesel bei 234° bezw. 236°, nach Einhorn und Marquardt bei 244° unter Zersetzung schmelzen.

Das Nitrat ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

γ-Isatropylecgonin wird wie die entsprechende δ-Verbindung erhalten.

δ-Isatropylecgonin, $C_{18}H_{21}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)[CHO(COC_8H_7)CH_2 \cdot COOH]$, durch 1—2 stündiges Erhitzen von höchst feingepulvertem Ecgonin (1 Thl.) mit β-Truxillsäureanhydrid (δ-Isatropasäureanhydrid) (1 Thl.) und Benzol (2 Thle.) am Rückflusskühler im Wasserbade erhalten, krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Es wird von Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol nicht, von Ammoniak und Säuren leicht aufgenommen. Das δ-Isatropylecgonin zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren in seine Componenten (21).

Das Goldsalz, $(C_{18}H_{21}NO_4)_2HCl \cdot AuCl_3$, und Pikrat sind gelbe, amorphe Niederschläge.

ε-Isatropylecgonin entsteht durch 3 stündiges Erhitzen von Ecgonin (2 Thle.) mit Wasser (1 Thl.) und γ-Truxillsäureanhydrid (ε-Isatropasäureanhydrid). Es giebt mit Gold- und Platinchlorid Niederschläge (20).

Alle drei Isatropylecgonine gehen durch Esterificirung in die entsprechenden Cocaïne über (21).

Cinnamylecgonin, $C_{18}H_{21}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)[CHO(COC_8H_7)CH_2 \cdot COOH]$, wird wie die entsprechende Benzoylverbindung erhalten, vergl. technische Darstellungsweisen des Cocaïns a. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von nicht zu viel Aether in schönen, glasglänzenden, spiess-

und halmartigen Nadeln, welche sich in Wasser schwerer lösen als Ecgonin und bei 216° unter Zersetzung schmelzen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte methylalkoholische Lösung des Cinnamylecgonins entsteht das entsprechende Cocaïn (22). Das Cinnamylcocaïn zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in seine Componenten.

Das Goldsalz besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Cinnamylrechtsecgonin entsteht durch kurzes Erwärmen (etwa 20 Minuten) von Rechtsecgoninchlorhydrat (3 Grm.), mit Cinnamylchlorid (5 Grm.) auf 150 bis 160° oder durch Eintragen von Zimmtsäureanhydrid in die heiss gesättigte Lösung von Rechtsecgonin in Wasser (von letzterem etwa die Hälfte des angewendeten Rechtsecgonins) (16).

Unansehnliche Kryställchen (aus heissem Wasser).

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, bildet weisse Nädelchen (aus heissem Wasser), welche bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

Das Nitrat ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag (aus heissem Wasser).

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei 225° schmelzen.

o-Phtalyldirechtsecgonin,

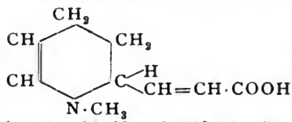
$$C_{26}H_{32}N_2O_8 = C_6H_4C_2O_2\begin{cases} O\,N\,C \begin{cases} C_5H_7N(CH_3) \\ CH_2 \cdot COOH \end{cases} \\ O\,N\,C \begin{cases} CH_2 \cdot COOH \\ C_5H_7N(CH_3) \end{cases} \end{cases},$$

bildet sich beim allmählichen Eintragen von Phtalsäureanhydrid in eine heisse, wässrige, vollständig concentrirte Lösung von Rechtsecgonin (16).

Gelbgefärbtes Oel.

Das Jodhydrat, $C_{26}H_{32}N_2O_8, 2HJ$, bildet schwach gelb gefärbte, unansehnliche Kryställchen, welche bei 103° schmelzen.

Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$,



, wird durch Erhitzen von Ecgonin mit Phosphorpentachlorid auf 100° (9) oder durch 2 stündiges Kochen von Ecgoninchlorhydrat mit Phosphoroxychlorid (10) erhalten.

Darstellung. Man erhitzt Cocaïn mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 140° und trägt die so gewonnene Reactionsmasse in Wasser ein. Dabei scheidet sich die grösste Menge der abgespaltenen Benzoësäure ab; der noch in Lösung bleibende Antheil wird durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung bleibt das salzsaure Anhydroecgonin zurück, welches durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wird (4).

Das Anhydroecgonin, aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit frischgefälltem Silberoxyd abgeschieden, hinterbleibt als eine krystallinische Masse, welche sich aus Methylalkohol auf Zusatz von Aether in farblosen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen vom Zersetzungsschmelzpunkt 235° abscheidet; es ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Bernsteinsäure.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, compacten Nadeln, welche strahlenförmig gruppirt sind und bei 240—241° schmelzen.

Das Jodhydrat, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ$, bildet derbe, schön ausgebildete Krystalle (aus absolutem Alkohol).

Das Perjodid, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ \cdot J_2$, krystallisirt aus Eisessig in braunvioletten Blättchen vom Schmp 185—186°; es zerfällt beim Kochen mit Wasser in freies Jod und in das Jodhydrat.

Das Bromhydrat, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr$, bildet Krystalle (aus absolutem Alkohol), welche bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

Das Bromhydrat des Perbromids, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, krystallisirt aus Eisessig in orangefarbenen Nadeln, die bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen; es spaltet bei der Destillation mit Wasserdampf bezw. beim Auflösen in Essigester Brom ab und geht in das Bromhydrat über.

Das Perbromid des Anhydroecgonin-Dibromidbromhydrats, $C_9H_{14}NO_2Br_5 = C_5H_7N(CH_3)CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \cdot HBr \cdot Br_2$, entsteht durch 3—4 stündiges Kochen von Anhydroecgoninchlorhydrat in Eisessig mit der doppelten Gewichtsmenge Brom am Rückflusskühler.

Das Perbromid des Dibromidbromhydrats krystallisirt in gut ausgebildeten, rothen Prismen, die unter Zersetzung bei 145° schmelzen und in feuchtem Zustande, noch schneller beim Behandeln mit Alkohol, Eisessig, Essigester in das Bromhydrat des Anhydroecgonindibromids übergehen; es ist in Aether, Chloroform und Ligroïn gar nicht, in Benzol nur spurenweise, in Wasser ohne Zersetzung nicht löslich.

Das Bromhydrat des Anhydroecgonindibromids, $C_9H_{13}Br_2NO_2 \cdot HBr = C_5H_7N(CH_3)CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \cdot HBr$, vergl. das Perbromid des Anhydroecgonindibromidbromhydrats, krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung, ferner aus Alkohol und Eisessig in säulenförmigen, monoklinen Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 187—188°, aus verdünnter wässriger Lösung in wasserhaltigen (3 Mol H_2O), tetragonalen Doppelpyramiden, die meist zu dicken Platten abgestumpft sind. Diese schmelzen bei 181—182° unter Zersetzung und verwittern an der Luft sehr schnell, indem sie in die monokline, bei 187° schmelzende Modification übergehen; dasselbe ist löslich in Eisessig, in heissem Wasser und heissem Alkohol, spurenweise in Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn. Beim Erwärmen mit Sodalösung auf 60° entsteht Hydrobenzaldehyd (EICHENGRÜN und EINHORN).

Das Chlorhydrat des Anhydroecgonindibromids, $C_9H_{13}Br_2NO_2 \cdot HCl$, aus der entsprechenden Bromverbindung durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt je nach der Menge des Lösungsmittels in säulenförmigen, monoklinen Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 173—174° und in wasserhaltigen, tetragonalen Octaëdern vom Zersetzungsschmelzpunkt 169 bis 170° (24).

Das Goldsalz, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet schwefelgelbe, gut ausgebildete Krystalle (aus Wasser), welche in Wasser schwer löslich sind.

Das Jodmethylat des Methylesters, $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot CH_3J$, durch 12 stündiges Erwärmen von Cocaïnjodmethylat in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln oder prächtigen, wohl ausgebildeten Prismen vom Schmp. 195—196° (4).

Der Aethylester, aus dem Jodhydrat des Anhydroecgonins in der üblichen Weise erhalten, ist ein nicht erstarrendes Oel (10).

Salze des Aethylesters.

Das Chlorhydrat bildet weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol), welche bei 243—244° schmelzen.

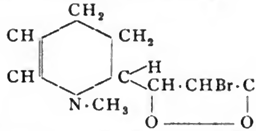
Das Platinsalz, $(C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, welche bei 211° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

Anhydroecgoninjodmethylat, $C_9H_{13}NO_2 \cdot CH_3J + H_2O$, wird durch 4 stündiges Erhitzen von Cocaïnjodmethylat mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, auf 140° erhalten (4).

Isolirung. Man trägt die Reactionsmasse in Wasser ein, entfernt die abgespaltene Benzoësäure durch Filtration und durch Ausschütteln mit Aether, zerlegt den Rückstand (Gemisch von Jodid und Chlorid) mit Silberoxyd. Die so gewonnene, freie Base neutralisirt man mit Jodwasserstoffsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser oder absolutem Alkohol um.

Prächtige, lange Prismen vom Schmp. 207—208°. Die entsprechende Oxyverbindung krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Aether.

Lacton des Bromecgonins, $C_9H_{12}BrNO_2$,



Darstellung. Trägt man in eine höchst concentrirte, wässrige Lösung von Kaliumcarbonat etwa die halbe Gewichtsmenge des fein gepulverten Dibromidsalzes ein, so geht dasselbe momentan in Lösung; nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Dieser wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder in Lösung gebracht, und dann unter Verreibung mit einem Glasstabe so lange fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis die weisse Krystallmasse wieder ausfällt (23).

Das Lacton löst sich beim Erwärmen in wässrigem Aceton und scheidet sich beim Erkalten auf Zusatz von viel wasserfreiem Aceton in matten, würfelartigen Kryställchen ab, welche aber noch durch anorganische Substanz verunreinigt sind. Beim Schmelzen für sich oder bei 5—6 stündigem Erhitzen mit Eisessig auf 170° entsteht ω-Brommethyltetrahydropyridyläthylen, bei 7—8 stündigem Kochen mit Wasser das Bromhydrat einer neuen Verbindung, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist; dasselbe besitzt die Zusammensetzung $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 \cdot HBr$, und scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 175° (unter Kohlensäureentwicklung) ab.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{12}BrNO_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in wasserhaltigen (3 Mol. H_2O), tetragonalen Octaëdern vom Zersetzungsschmelzpunkt 197—198°, aus concentrirt wässriger Lösung sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig in monoklinen Prismen vom Zersetzungsschmelzpunkt 203—204°.

Das Bromhydrat, $C_9H_{12}BrNO_2 \cdot HBr$, krystallisirt ebenfalls in zwei, mit den Formen des Chlorhydrats übereinstimmenden Modificationen, von denen unter Zersetzung die wasserfreie, monokline bei 179°, die wasserhaltige, tetragonale bei 174° schmilzt.

Das Goldsalz, $C_9H_{12}BrNO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Büschel langer, goldgelber Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verwittern. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung liegt bei 211° (unter Zersetzung), der der wasserfreien bei 216°; sie ist in Wasser, Alkohol und Essigester löslich.

Isovalerylecgoninmethylester, $C_{15}H_{25}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{CH_3})[CHO(COC_4H_9)CH_2 \cdot COOCH_3]$, durch kurzes Erwärmen gleicher Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Isovalerylchlorid bei Wasserbadtemperatur erhalten, ist ein nicht erstarrendes Oel (13).

Das Chlor-, Brom-, Jodhydrat zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet grosse Blättchen.

Isovalerylrechtsecgoninmethylester, durch Erhitzen von Rechtsecgoninmethylester und Isovalerylchlorid auf 112—114° erhalten, ist ein helles, nicht erstarrendes Oel (16)

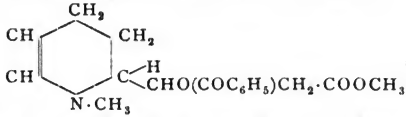
Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 192°; eine 2·01 proc. Lösung zeigte im 2 Dcm.-Rohr eine Ablenkung von + 1·02°.

Das Nitrat, $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HNO_3$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen vom Schmp. 163° ab.

Das Goldsalz, $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet kleine, hellgelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol und einigen Tropfen Wasser), welche bei 88° schmelzen.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, citronengelben Nädelchen vom Schmp. 202°.

Cocaïn. Benzoylecgoninmethylester, $C_{17}H_{21}NO_4$,



vergl. Bd. I, pag. 406, wird aus dem Benzoylecgonin durch Methylirung (Erhitzen mit der theoretischen Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung (25) oder weniger gut mit Jodmethyl und Natriummethylat (18) im Einschmelzrohr auf 100°), aus dem Ecgonin durch 10 stündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° (25) erhalten.

Technisch verwendbare Verfahren, das Cocaïn aus seinen Spaltungsprodukten aufzubauen, sind von Liebeemann und Giesel (6), von Einhorn und Klein (13) angegeben.

Darstellung. a) Eine heiss gesättigte Lösung von Ecgonin (1 Mol.) in Wasser (etwa dem halben Gewichte von Ecgonin) wird bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoësäureanhydrid, welches man allmählich zusetzt, etwa 1 Stunde digerirt. Die Mischung erstarrt beim Abkühlen oder Stehen oder bei dem nun folgenden Ausschütteln mit Aether, welches die Entfernung des überschüssigen Benzoësäureanhydrids und der gebildeten Benzoësäure bezweckt. Der ausgeätherte, halbfeste Rückstand wird mit wenig Wasser angerieben und an der Filtrirpumpe abgesaugt. Das so gewonnene Benzoylecgonin wird in methylalkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure esterificirt.

b) Man erhitzt gleiche Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade, bis dieselben zu einer homogenen Masse geschmolzen erscheinen und die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat. Trägt man jetzt das Rohprodukt in heissem, flüssigem Zustande in Wasser ein, so scheidet sich die Benzoësäure ab, während sich das Cocaïn in der wässrigen Lösung findet. Man fällt dasselbe mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Das specifische Drehungsvermögen des Cocaïns in Chloroform beträgt $[\alpha]_D = -15{\cdot}827 + 0{\cdot}005848\,q$ (unter q ist der Procentgehalt an Chloroform in 100 Thln. Lösung zu verstehen) (26). Beim Erhitzen mit Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt ist, auf 140° entsteht Anhydroecgonin (4).

Das Jodmethylat, $C_{17}H_{21}NO_4{\cdot}CH_3J$, entsteht durch 2 stündiges Erhitzen molecularer Mengen von Cocaïn und Jodmethyl in Einschmelzröhren auf 100°; glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 164° (4).

Das Chlormethylat, $C_{17}H_{21}NO_4{\cdot}CH_3Cl$, aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten, scheidet sich aus absolutem Alkohol auf Zusatz von Aether in weissen Krystallen vom Schmp. 152·5° ab (4).

Das Brommethylat, durch 2 stündiges Erhitzen von Cocaïn und Brommethyl auf 100° erhalten, scheidet sich aus Alkohol in weissen Krystallen ab (4).

Rechtscocaïn wird als Nebenprodukt bei der technischen Gewinnung des Cocaïns (19), oder auf synthetischem Wege durch Erhitzen des Rechtsecgoninmethylesters mit Benzoylchlorid auf 150—160° (14) erhalten.

Darstellung nach Einhorn und Marquardt. Man erhitzt 2 Thle. Rechtsecgoninmethylester mit 4 Thln. Benzoylchlorid ½ Stunde im Oelbad auf 150—160°; zur Isolirung trägt man die noch warme Reactionsmasse in Wasser ein, lässt eine Weile stehen, entfernt die abgeschiedene Benzoësäure und fällt dann mit Soda das Rechtscocaïn als ein farbloses Oel. Dasselbe wird mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in das Nitrat verwandelt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch kohlensaure Alkalien zerlegt wird. Dasselbe ist ein Oel, welches beim Reiben mit schon vorhandenen Krystallen der Substanz oder durch Hineinlegen eines Krystallsplitters von Rechtsbenzoylecgoninäthylester erstarrt.

Das Rechtscocaïn bildet strahlig harte, prismatische Krystalle, welche unscharf bei 43—45° (EINHORN und MARQUARDT), 43—47° (LIEBERMANN und GIESEL) 46—47° (LIEBERMANN und GIESEL) schmelzen. Eine wässrige 5·4 proc. Lösung des Chlorhydrats ergab im 2 Dcm.-Rohr eine Ablenkung von + 4·5° (14, 19).

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, rosettenförmig angeordneten Nadeln oder Säulen, welche bei 205° (14), 209—210° (19) schmelzen, es ist in kaltem Wasser weit schwerer löslich als das entsprechende Salz des Cocaïns.

Das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, prächtigen, prismatischen Nadeln (15).

Das Jodhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ + xH_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind (15).

Das Sulfat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot H_2SO_4$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, unansehnlichen, nicht deutlichen Formen (EINHORN und MARQUARDT), in Blättchen (LIEBERMANN und GIESEL), die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das Nitrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$, bildet glänzende, rechteckige Blättchen, welche in kaltem Wasser (1·45— 1·55 Thln. Nitrat löst sich in 100 Thln. Wasser von 20°) schwer löslich sind (15, 27).

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, in hellgelb gefärbten, feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und unter Schwärzung und starker Zersetzung bei 218° schmelzen (15, 19).

Das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung in amorphen Flocken ab; gelbe, stark glänzende Kryställchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 148° (19), 149° (15).

Phenylacetylecgoninmethylester, $C_{18}H_{23}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)[CHO(COC_7H_7) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3]$, durch mehrstündiges Erwärmen von Ecgoninmethylesterchlorhydrat mit Phenylessigsäurechlorid auf 100° erhalten, ist ein nicht erstarrendes Oel (13).

Das Brom- und Jodhydrat scheiden sich aus absolutem Alkohol in schönen Krystallen ab.

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Cinnamylcocaïn, Cinnamylecgoninmethylester, $C_{19}H_{23}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)[CHO(COCH{:}CH \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot COOCH_3]$, ist ein Bestandtheil der amorphen Nebenbasen des Cocaïns. Dasselbe wird synthetisch durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte, methylalkoholische Lösung von Cinnamylecgonin erhalten (22, 27).

Das Cinnamylcocaïn scheidet sich aus Petroleumäther in wasserklaren, zu Rosetten gruppirten Nadeln, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in glasglänzenden, flächenreichen, bei 121° schmelzenden Krystallen ab, welche von den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser gut aufgenommen werden. Durch einstündiges Kochen mit Salzsäure im Wasserbade am Rückflusskühler zerfällt es in seine Componenten.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus der concentrirten, alkoholischen Lösung des Cinnamylcocaïns nach Zusatz von wenig alkoholischer Salzsäure durch viel absoluten Aether als Milch ab, die sich nach einiger Zeit in farblose Nädelchen verwandelt.

Das Platinsalz, $[C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$, bildet mikroskopische Nädelchen vom Schmp. 217°.

Die saure, wässrige Lösung giebt mit Pikrinsäure eine gelbe, harzige, mit Chromsäure eine schön orangefarbene, mit Quecksilberchlorid eine weisse, mit Goldchlorid eine citronengelbe, krystallinische, mit Platinchlorid eine zuerst amorphe, helle Fällung, welche sich allmählich in schwere Krystallnadeln umwandelt.

Rechtscinnamylcocaïn, Cinnamylrechtsecgoninmethylester ent-

steht beim Erhitzen (12—15 Minuten) gleicher Gewichtmengen von Rechtsecgoninmethylester und Cinnamychlorid auf 150—160° (16).

Isolirung. Das halbflüssige Reactionsprodukt wird in Wasser eingetragen, die sich abscheidende Zimmtsäure abfiltrirt und aus der ablaufenden Flüssigkeit das Alkaloïd durch Kaliumcarbonat abgeschieden. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungmittels als gelb gefärbtes Oel, welches man zur Reinigung in das salzsaure Salz überführt.

Das Rechtscinnamylcocaïn scheidet sich aus dem Chlorhydrat als nahezu farbloses Oel ab, welches nach wenigen Stunden zu langen, strahlenförmig gruppirten Prismen vom Schmp. 68° erstarrt.

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Nadeln, welche bei 186—188° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind. Eine 2·11 proc. Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 Dcm.-Rohr um + 2°.

Das Bromhydrat, $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HBr$, bildet kleine Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 209°.

Das Nitrat, $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$, bildet lange, prächtige, bei 197° schmelzende Nadeln (aus heissem Wasser), welche in kaltem Wasser noch schwerer löslich sind als das Chlorhydrat.

Das Platinsalz, $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, hellgelben Nadeln, die bei 208—210° schmelzen.

Das Goldsalz, $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet kleine, orangefarbene Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 164°.

γ-Isatropylcocaïn, γ-Isatropylecgoninmethylester, $C_{19}H_{23}NO_4$, ist ein Bestandtheil der amorphen Nebenalkaloïde des Cocaïns (5). Dieselbe Base wird auf synthetischem Wege durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von γ-Isatropylecgonin erhalten (21, 29).

Das Isatropylcocaïn ist eine weisse, kreidige Masse, welche stark bitter schmeckt und bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylalkohol, α- und β-Truxillsäure (γ- und δ-Isatropasäure) und Ecgonin zerfällt; es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform schon in der Kälte leicht, in Petroleumäther sehr schwer löslich (Unterschied vom Cocaïn). Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab (für $p = 4$ und $t = 23°$ beträgt die Drehung $\alpha_{(D)} = -29·3°$, wenn wasserfreier Traubenzucker $\alpha_{(D)} = +53°$ polarisirt). Das Isatropylcocaïn ist ein starkes Herzgift.

Die Salze sind amorph und in Wasser meist leicht löslich.

Salze des natürlichen Isatropylcocaïns.

Das Goldsalz, $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 125° getrocknet), ist ein amorpher, gelber Niederschlag.

Das Platinsalz, $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (bei 110° getrocknet), ist eine sehr helle Fällung amorpher, schwerer Flocken.

δ-Isatropylcocaïn, δ-Isatropylecgoninmethylester, $C_{19}H_{23}NO_4$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von γ-Isatropylecgonin erhalten (21).

Das Alkaloïd zeigt in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen, Doppelsalzen, Reactionen keinen Unterschied von der natürlichen γ-Base. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht β-Truxillsäure (δ-Isatropasäure) und Ecgonin. Das Isatropylcocaïn beginnt schon bei 45° zu sintern.

ε-Isatropylcocaïn, ε-Isatropylecgoninmethylester, $C_{19}H_{23}NO_4$, wird auf synthetischem Wege durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von ε-Isatropylecgonin erhalten (31).

Das ε-Isatropylcocaïn ist eine weisse, kreidige Masse, welche in Alkohol,

Aceton, Aether, Chloroform, Benzol äussert leicht löslich ist. Die stark bitter schmeckende Base beginnt bei 63° zu sintern, ohne einen regelmässigen Schmelzpunkt zu zeigen. Bei der Spaltung mit Salzsäure entseht γ-Truxillsäure (ε-Isatropasäure) und Ecgonin. Die schwach salzsaure Lösung giebt mit Pikrinsäure einen gelben, mit Gold- und Platinchlorid weiss-gelbliche Niederschläge.

Anisylcocaïn, Anisylecgoninmethylester, $C_5H_7\overset{\vee}{N}(CH_3)[CHO(C_8H_7O_2)CH_2\cdot COOCH_3]$, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung von Anisylecgonin erhalten, ist eine zähflüssige Masse, welche in Wasser nicht löslich ist.

Das Goldsalz, $C_{18}H_{23}NO_5\cdot HCl\cdot AuC_3$, ist ein gelber, unlöslicher, wasserfreier Niederschlag.

Cocäthylin, Benzoylecgoninäthylester, $C_{18}H_{23}NO_4$, $C_5H_7\overset{\vee}{N}(CH_3)CHO(COC_6H_5)CH_2\cdot COOC_2H_5$, wird durch 8stündiges Erhitzen von Benzoylecgonin und Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 100° (32) oder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Benzoylecgonins (33) erhalten.

Das Cocäthylin krystallisirt in prachtvollen, glasglänzenden Prismen (aus Alkohol), welche bei 109° schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast nicht lösen.

Das Chlorhydrat bildet schöne, farblose Blättchen (Merck), derbe, weisse Krystalle (Einhorn), welche ausserordentlich hygroskopisch sind und bei 46—48° schmelzen.

Das Jodhydrat krystallisirt aus Wasser und Alkohol in feinen, biegsamen Nadeln, die sehr unbeständig sind und sich rasch gelb färben (Merck).

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{23}NO_4\cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus heisser, verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Alkohol in kleinen, prachtvoll glitzernden Krystallblättchen ab (Merck).

Das Goldsalz ist ein gelber, sehr schwer löslicher, voluminöser Niederschlag (Merck).

Die wässrige Lösung giebt mit Jod in Jodkalium eine braune, bald verharzende Fällung, mit Zinnchlorür einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, mit Pikrinsäure eine gelbe, pulvrige, sich bald harzartig zusammenballende Fällung (Merck).

Benzoylecgoninbromäthylester, $C_{18}H_{22}BrNO_4$, $C_5H_7\overset{\vee}{N}(CH_3)CHO(COC_6H_5)CH_2\cdot COOC_2H_4Br$, aus Benzoylecgonin, Aethylenbromid und Alkohol bei 95° erhalten, ist ein Syrup (34).

Benzoylrechtsecgoninäthylester entsteht beim Zusammenbringen von Rechtsecgoninäthylester mit der doppelten Menge Benzoylchlorid. Die von selbst erstarrende Reactionsmasse wird kurze Zeit im Oelbad auf 160—165° erhitzt und in flüssigem Zustande in Wasser eingetragen. Nach Entfernung der sich abscheidenden Benzoësäure wird das Alkaloïd durch kohlensaures Kali abgeschieden und der Lösung durch Aether entzogen (15).

Der Benzoylrechtsecgoninäthylester bildet weisse, harte Prismen vom Schmelzpunkt 57°.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}NO_4\cdot HCl + H_2O$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in durchsichtigen, häufig dreieckigen Blättchen, welche an der Luft bald trübe und undurchsichtig werden und bei 215° schmelzen; eine 2proc. Lösung bewirkt im 2 Dcm.-Rohr eine Ablenkung des polarisirten Lichtes von + 1·6°.

Benzoylecgoninpropylester, Cocapropylin, $C_{19}H_{25}NO_4$, $C_5H_7\overset{\vee}{N}(CH_3)[CHO(COC_6H_5)CH_2\cdot COOC_3H_7]$, aus Benzoylecgonin und Jodpropyl (vergl. Benzoylecgoninmethylester) erhalten, bildet grosse, flache Prismen, welche bei 76° (32), bei 78—79·5° (34); es zeigt dieselben Reactionen wie der Methyl- und Aethylester.

Das Jodhydrat krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in grossen, gelblichen, spröden Nadeln.

Benzoylrechtsecgoninpropylester, aus Rechtecgoninpropylester und Benzoylchlorid erhalten (vergl. Darstellung des Benzoylrechtsecgoninäthylesters), ist ein farbloses Oel (15).

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in durchsichtigen, flachen, weissen Prismen vom Schmp. 220°; eine 2·6 proc. Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 Dcm.-Rohr um 2·4° nach rechts.

Benzoylecgoninisopropylester, Cocaisopropylin, $C_{19}H_{25}NO_4$,

$$C_5H_7N \cdot (\overset{v}{C}H_3)CHO(COC_6H_5)CH_2 \cdot COOCH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix},$$

durch Erhitzen von Benzoylecgonin und Isopropyljodid erhalten, ist eine krystallinische Verbindung, welche bei 60—61° schmilzt; im übrigen verhält sich diese Base wie das Cocaïn (32).

Das Jodhydrat ist beständiger als die entsprechenden Salze des Cocaïns und Cocäthylins. Schmp. 195°.

Das Platinsalz, $(C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein matt orangegelber, selbst in heissem Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Benzoylecgoninisobutylester, $C_{20}H_{27}NO_4$,

$$C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)CHO(COC_6H_5)CH_2 \cdot COO \cdot CH_2CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix},$$

krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 61—62° schmelzenden Prismen (32, 34).

Das Chlorhydrat ist äusserst hygroskopisch (33).

Benzoylrechtsecgoninisobutylester, wie der entsprechende Aethylester gewonnen, ist ein farbloses Oel (15).

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser, absolutem Alkohol oder aus Essigester in verfilzten Nadeln vom Schmp. 201°; eine 2·5 proc. Lösung zeigte im 2 Dcm.-Rohr eine Ablenkung von + 2·3°.

Benzoylrechtsecgoninamylester, $C_{21}H_{29}NO_4$, $C_5H_7N(\overset{v}{C}H_3)CHO(OC_6H_5)CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$, wie der entsprechende Rechtsäthylester gewonnen, ist ein farbloses Oel (15).

Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{29}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt in verfilzten, wasserfreien Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Essigester), vom Schmp. 217°; eine 2·2° procentige, wässrige Lösung zeigte im 2 Dcm.-Rohr eine Ablenkung von + 1·7°.

Das Bromhydrat bildet weisse Blättchen, welche in Wasser schwerer löslich sind als das Chlorhydrat.

o-Phtalyldiecgonindimethylester, $C_{28}H_{36}N_2O_8$,

$$C_6H_4C_2O_2\begin{matrix}\diagup OHC\begin{matrix}\diagup C_5H_7N(CH_3)\\ \diagdown CH_2 \cdot COOCH_3\end{matrix}\\ \diagdown OHC\begin{matrix}\diagup CH_2 \cdot COOCH_3\\ \diagdown C_5H_7N(CH_3)\end{matrix}\end{matrix},$$

durch mehrstündiges Erwärmen von salzsaurem Ecgoninmethylester mit o-Phtalylchlorid auf dem Wasserbad erhalten, ist eine krystallinische Masse (13).

Das Jodhydrat krystallisirt aus Alkohol in Blättchen.

Das Platinsalz, $C_{28}H_{36}N_2O_8 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet Blättchen.

o-Phtalyldirechtsecgonindimethylester, durch kurzes Erhitzen (10—12 Minuten) gleicher Gewichtsmengen von Rechtsecgoninmethylester und o-Phtalylchlorid am Rückflusskühler auf 150—160° erhalten, ist ein roth gefärbtes, nicht erstarrendes Oel (16).

Das Jodhydrat, $C_{28}H_{36}N_2O_8 \cdot 2HJ$, bildet unansehnliche Krystalle (aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser) vom Schmp. 226°.

Ecgoninjodmethylat, $C_5H_7N(CH_3)CHOH\cdot CH_2\cdot COOH\cdot CH_3J$, entsteht beim Erhitzen von Ecgonin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° (35).

Das Platinsalz des entsprechenden Chlorids, $(C_9H_{15}NO\cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, ist in Wasser leicht löslich.

Ketone der Pyridinreihe.*)

β-Methylpyridylketon, $\begin{matrix} C_5H_4N \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO$, entsteht bei der Destillation eines innigen Gemisches von nicotinsaurem (3 Mol.) und essigsaurem (4 Mol.) Calcium (1).

Isolirung. Man treibt aus dem Destillate das gleichzeitig entstandene Pyridin mit Wasserdampf ab und unterbricht diesen Process in dem Moment, in dem das Destillat Oeltropfen abscheidet. Den Rückstand löst man in Salzsäure, übersättigt die Lösung mit Natronlauge, wodurch harzige Verunreinigungen ausgeschieden werden, nach deren Beseitigung man mit Aether extrahirt. Das in Lösung gehende Keton wird nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen und aus dem bei 200—260° siedenden Antheile durch Erwärmen mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin isolirt. Die Doppelverbindung wird durch concentrirte Salzsäure zerlegt; nach Zerstörung des noch in Lösung bleibenden Phenylhydrazinchlorhydrats mittelst Natriumnitrit wird das Keton durch Natronlauge abgeschieden und in Aether aufgenommen.

Das β-Methylpyridylketon ist ein farbloses, sich rasch gelb färbendes Oel, welches bei 220° siedet und in allen Säuren leicht löslich ist.

Das Platinsalz krystallisirt.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_7NO\cdot HgCl_2$, bildet feine, blendend weisse Nadeln, welche bei 158° schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Oxalat bildet Krystalle, das Pikrat scheidet sich aus Wasser in feinen Nädelchen ab.

Das Hydrazon, $C_{13}H_{13}N$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 137°.

Das Oxim scheidet sich aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 112° ab; das Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O\cdot HCl$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 204°.

α-Phenylenpyridinketon, $\begin{matrix} C_5H_3N \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO$, entsteht neben α-Phenylpyridin bei der trocknen Destillation von α-phenylpyridindicarbonsaurem Calcium mit Aetzkalk (3) sowie in geringer Menge beim Erhitzen der α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure (5).

Das α-Phenylenpyridinketon krystallisirt aus Alkohol in grossen, unregelmässigen, weichen, schwefelgelben Blättern, welche bei 142—143° schmelzen und bei 315° (uncorr.) unzersetzt sublimiren; es löst sich in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Alkohol ziemlich reichlich und besitzt einen angenehm obstartigen, diphenylaminähnlichen Geruch (3).

Das Platinsalz, $(C_{12}H_7NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet wasserfreie Prismen, die von dem entsprechenden Salze des α-Phenylpyridins nicht zu unterscheiden sind.

Das Chromat bildet rothe Prismen, die sich aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren lassen.

---

*) 1) ENGLER u. KIBY, Ber. 1889, pag. 597. 2) HARDY u. CALMELS, Compt. rend. 103, pag. 277; Ber. 1886, Rf. pag. 703. 3) SKRAUP u. COBENZL, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 474. 4) BERNTHSEN u. METTEGANG, Ber. 1887, pag. 1208. 5) DÖBNER u. PETERS, Ber. 1890, pag. 1228. 6) DÖBNER u. KUNTZE, Ann. chem. pharm. 249, pag. 124. 7) IMMERHEISER, Ber. 1889, pag. 408 u. 413. 8) WALLACH, Ann. chem. pharm. 248, pag. 172.

Das Pikrat ist ein hellgelber, aus mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Täfelchen bestehender Niederschlag, welcher bei 195—199° schmilzt und in kaltem Alkohol schwer löslich ist.

α-Phenylpyridinphenylketon, $C_{18}H_{11}NO$, durch trockne Destillation der α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure (s. o.) mit Natronkalk erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, schwefelgelben, bei 68° schmelzenden Nadeln, welche von Wasser nicht, von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Die alkoholische Lösung zeigt braune, diejenige in Essigsäure grüne Fluorescenz (6).

Das Chromat, $(C_{18}H_{11}NO)_2CrO_3$, ist ein orangerother, aus Wasser krystallisirender Niederschlag.

Das Ketoxim bildet wohlausgebildete, farblose Krystalle vom Schmp. 84°.

β-Phenylpyridylketon, $\begin{matrix} C_5H_4N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO$, entsteht beim Erhitzen der β-Benzoylpicolinsäure; basisches Oel vom Siedep. 307° (uncorr.). Durch Oxydation entsteht Nicotinsäure (4).

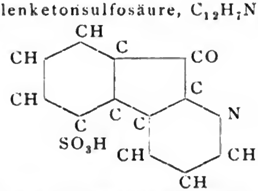
Das Platinsalz, $(C_{12}H_9NO\cdot HCl)_2PtCl_4$, und das Quecksilbersalz zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Ketoxim schmilzt bei 143·5°.

β-Phenylenpyridinketon, $C_{12}H_7NO$, durch Erhitzen von β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure (s. d.) über ihren Schmelzpunkt erhalten, bildet farblose, bei 128—129° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_7NO\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in schönen, orangegelben Nadeln.

β-Pyridinphenylenketonsulfosäure, $C_{12}H_7NSO_4$,



,

entsteht neben wenig β-Phenylpyridindicarbonsäure bei der Oxydation von β-naphtochinolinsulfosaurem Kalium in stark alkalischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in ½proc. Lösung. Die Abscheidung erfolgt nach dem bei der β-Phenylpyridindicarbonsäure näher skizzirten Verfahren (7).

Die β-Pyridinphenylenketonsulfosäure bildet schön gelbe, flache Blättchen, welche in Alkohol und Aether äusserst schwierig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbaryum beim Schütteln einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, mit Chlorcalcium nach längerem Stehen federartig feinverzweigte Nadeln. Mit Nickelsulfat entsteht ein grüner, mit Bleizucker ein gelber, krystallinischer Niederschlag; mit Silbernitrat bildet sich sofort eine schwach gelb gefärbte, mit Kupfersulfat beim Schütteln eine grüne, schwere, krystallinische Fällung. Eisenvitriol und Eisenchlorid rufen weder Färbungen noch Niederschläge hervor.

Die Salze zeichnen sich fast alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit aus.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_6NKSO_4 + H_2O$, bildet lange, gelbe Nadeln oder gleichgefärbte,

durchsichtige, monokline Säulen (bei langsamer Verdunstung), welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Baryumsalz, $(C_{12}H_6NSO_4)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich in zarten, gelben, büschelförmig aneinandergelagerten Nadeln ab, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind.

Das Silbersalz, $C_{12}H_6NAgSO_4 + H_2O$, ist ein gelber, verfilzter, aus dünnen, langen Krystallhaaren bestehender Niederschlag, der lichtbeständig und wasserunlöslich ist.

Das Bleisalz, $(C_{12}H_6NSO_4)_2Pb + 3H_2O$, bildet nach dem Umkrystallisiren gelbe, glänzende Nadeln.

Das Phenylhydrazon, $C_{12}H_7N{\cdot}SO_3{\cdot}N_2H{\cdot}C_6H_5$, krystallisirt aus kochender Essigsäure in intensiv rothgefärbten, kleinen, zarten Nadeln, welche in fast allen Lösungmitteln unlöslich sind und sich bei ungefähr 295° zersetzen.

Das Ketoxim, $C_{12}H_7N{\cdot}SO_3{\cdot}NOH$, bildet schwach gelbgefärbte Krystallflocken, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind und bei 290° sich zersetzen.

Piperidylmethylisopropylketon, $C_{10}N_{19}NO$, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle C_5H_{10}N}{\overset{}{C}} - CO - CH_3$.

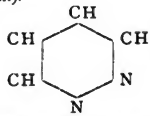
Darstellung. 10 Grm. Amylennitrolpiperidin werden mit 10 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit 30 Cbcm. Wasser verdünnt sind, übergossen und die Flüssigkeit 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Sodann wird mit Kali übersättigt und das abgeschiedene Oel sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält so eine farblose, in Wasser wenig lösliche, ölige Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen (durch Erwärmen mit festem Kali) destillirt wird.

Das Piperidylmethylisopropylketon ist ein farbloses, schwach narkotisch riechendes Oel, welches ohne Zersetzung bei 219—220° siedet und in Wasser wenig löslich ist. Das spec. Gew. beträgt bei 20° 0·9340. Mit freiem Hydroxylamin entsteht wieder das Ausgangsmaterial, Amylennitrolpiperidin (8).

Das Chlorhydrat kann durch Eindampfen der salzsauren, wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in fester, krystallisirter Form erhalten werden.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{19}NO{\cdot}HCl)_2PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet), ist eine in Wasser leicht lösliche, sehr schön krystallisirende, wasserhaltige Verbindung. DÜRKOPF.

Pyridazine.*) KNORR (1, 2) hielt das Condensationsprodukt, welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetbernsteinsäureester entsteht, für ein Derivat eines sechsgliedrigen, aus 4 Methengruppen und zwei in Orthostellung zu einander stehenden Stickstoffatomen gebildeten Ringes und nannte diesen Kern »Pyridazin« (vergl. Pyrazin).



Dieser Name ist der Körperklasse auch verblieben, obgleich es sich herausgestellt hat, dass die von KNORR als »Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester« angesprochene Verbindung richtiger als Phenylamidodimethylpyrroldicarbonsäureester zu bezeichnen ist.

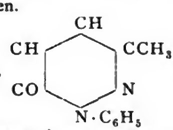
---

*) 1) KNORR, Ber. 1885, pag. 304 u. 308. 2) KNORR, Ann. chem. pharm. 236, pag. 295. 3) WIDMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 38, pag. 185. 4) ACH, Ann. chem. pharm. 253, pag. 44. 4a) CIAMICIAN und ZANETTI, Ber. 1890, pag. 1784. 5) FISCHER, Ann. chem. pharm. 236, pag. 147. 6) KUES und PAAL, Ber. 1886, pag. 3148; vergl. PAAL und HOERMANN, Ber. 1889, pag. 3230. 7) ANGELI, Ber. 1890, pag. 1796.

Widmann's (3) Nomenklatur, nach der die fraglichen Verbindungen wegen der Orthostellung der Stickstoffatome Ojazine (Ortho-Azine) zu nennen sind, hat sich in der Litteratur nicht eingebürgert.

Es sind nur wenige Verbindungen bekannt, welche als Abkömmlinge des Pyridazinkernes aufzufassen sind; dieselben werden in der beim Pyrazin näher beschriebenen Weise bezeichnet und unterschieden.

α-Methylphenylpyridazon, $C_{11}H_{10}N_2O$,



, entsteht neben α-Methyl-γ-chlorphenylpyridazon durch kurzes Erhitzen von Phenylhydrazonlävulinsäureanhydrid (1 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (5 Thle.) im Oelbade auf 150—160° (4).

Abscheidung. Das Reactionsprodukt wird nach dem Erkalten zur Zerstörung des überschüssigen Chlorphosphors in Eiswasser eingetragen, aus dem innerhalb 24 Stunden das Methylchlorphenylpyridazon auskrystallisirt. Der Mutterlauge wird nach dem Uebersättigen mit Alkali das basische Phenylmethylpyridazon durch Aether entzogen. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende, braungelbe, rasch erstarrende Oel löst man in der 100 fachen Menge kochenden Wassers unter Zusatz von wenig Salzsäure und entfernt nach dem Erkalten das sich noch abscheidende Chlorderivat durch Filtration. Die in Lösung bleibende Base wird nach der Uebersättigung durch Alkali wieder durch Aether extrahirt. Um die letzten Spuren des Methylchlorphenylpyridazons zu entfernen, löst man die Base in Benzol und leitet trockne Salzsäure ein. Das sich abscheidende Chlorhydrat wird nach dem Waschen mit Aether durch Alkali zerlegt und die Base aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt.

Das α-Methylphenylpyridazon bildet prachtvoll ausgebildete, wasserklare, bei 81—82° schmelzende Krystalle (aus Aether oder Ligroïn), welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton leicht, in Ligroïn ziemlich schwer, in heissem Wasser recht schwer löslich sind. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht neben viel Anilin eine pyridinähnlich riechende Base, bei der Reduction nach dem Ladenburg'schen Verfahren bildet sich eine sauerstofffreie Verbindung, $C_{22}H_{24}N_2$. Das α-Methylphenylpyridazon besitzt nur schwach basische Eigenschaften; seine Salze werden bereits durch Wasser zerlegt.

Dihydrophenylpyridazin (?), $C_{20}H_{20}N_4$, wird durch Verreiben von Succinazon mit der 25 fachen Menge kalter, concentrirter Salzsäure erhalten und durch Filtration von dem sich abscheidenden Phenylhydrazinchlorhydrat getrennt. Die ablaufende Flüssigkeit lässt die neue Base beim Verdünnen mit Wasser als weissen oder schwach rosenrothen, flockigen Niederschlag fallen, der nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol aus siedendem Essigester umkrystallisirt wird.

Das Dihydrophenylpyridazin bildet weisse, bei 184—185° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche von Alkohol und Eisessig schwer, von heissem Benzol und Essigester leichter, von Aether leicht, von Petroleumäther gar nicht aufgenommen werden; es löst sich in concentrirten Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser wieder ausgefällt.

Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entsteht eine intensiv blaue Färbung (4a).

Das Platinsalz ist ein amorpher, gelbgefärbter Niederschlag.

Dihydro-α-methylphenylpyridazin, dem wahrscheinlich aber die verdoppelte Formel $C_{22}H_{24}N_4$ zukommt, entsteht durch Reduction des α-Methylphenylpyridazons mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung. Dasselbe

krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 197° sintern und bei 200° schmelzen. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure färbt sich durch Chromsäure oder salpetrige Säure tief violettblau, ähnlich wie die Pyrazoline es thun (charakteristisch) (4).

α-Methyl-γ-chlorphenylpyridazon, $C_{11}H_9N_2OCl$, entsteht neben α-Methylphenylpyridazon durch kurzes Erhitzen von Phenylhydrazonlävulinsäureanhydrid (1 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (5 Thle.) im Oelbade auf 150—160°. Die Isolirung geschieht in der beim α-Methylphenylpyridazon näher beschriebenen Weise (4).

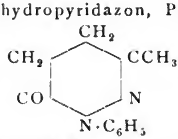
Das α-Methyl-γ-chlorphenylpyridazon krystallisirt in langen, flachen Prismen (aus Alkohol), welche nach vorhergehendem Sintern bei 136—137° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren; es ist in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton leicht, in Aether und Ligroïn ziemlich schwer, in Wasser fast gar nicht löslich. Das Chlormethylpyridazon wird von concentrirter Salz- und Schwefelsäure in reichlicher Menge aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; durch Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure entsteht ein bei 210—213° schmelzendes Nitroprodukt, durch Kochen mit alkoholischem Kali bildet sich

α-Methyl-γ-äthoxyphenylpyridazon, $C_{11}H_9N_2O(C_2H_5)$. Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, flachen Prismen oder beim langsamen Verdunsten einer alkoholisch-ätherischen Lösung in wohl ausgebildeten Tafeln, welche nach vorhergehendem Sintern bei 146° schmelzen und in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton leicht, in Ligroïn und Aether viel schwerer, in heissem Wasser merklich löslich sind; es wird von concentrirten Säuren leicht, von Alkalien aber nicht aufgenommen. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 125—130° entsteht unter Abspaltung der Aethylgruppe

α-Methyl-γ-hydroxyphenylpyridazon, $C_{11}H_9N_2O(OH)$. Dasselbe scheidet sich aus der Lösung in verdünnter Soda auf Zusatz von Salzsäure in feinen, weissen Nadeln ab, welche nach vorhergehendem Sintern bei 196° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren; es ist in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, sowie in starken Mineralsäuren leicht, in Alkohol und Aether mässig, in heissem Wasser schwer löslich.

Das Methylhydroxyphenylpyridazon besitzt ausgesprochene saure Eigenschaften und löst sich in Folge dessen leicht in Alkalien und Ammoniak. Beim Erhitzen der Hydroxy- bezw. Aethoxyverbindung mit Salzsäure auf 170° entsteht die gleich zusammengesetzte Phenylmethylpyrazolcarbonsäure; die salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die beim Verdünnen in eine carminrothe umschlägt (4).

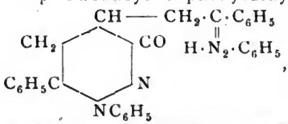
α-Methylphenyldihydropyridazon, Phenylhydrazinlävulinsäureanhydrid, $C_{11}H_{12}N_2O$,



, entsteht durch Erhitzen von Phenylhydrazinlävulinsäure im Oelbad auf 170—175°, bis die lebhafte Entwicklung von Wasserdämpfen beendigt ist. Bei der Destillation des dunkelbraunen Rückstandes geht das Anhydrid zwischen 320—350° als gelbgefärbtes, rasch erstarrendes Oel über, welches zur weiteren Reinigung in siedendem Alkohol gelöst wird.

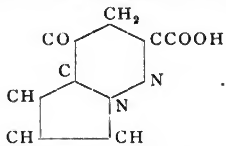
Beim Erkalten scheidet sich das Methylphenyldihydropyridazon in prächtig ausgebildeten, farblosen, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 106—107° schmelzen und bei gewöhnlichem Druck unter schwacher Zersetzung zwischen 340—350° destilliren; es wird von Chloroform sehr leicht, von heissem Alkohol und Benzol leicht, von Aether ziemlich schwer, von heissem Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen; es ist in Ammoniak und kalten Alkalien nicht löslich. Das Anhydrid geht durch Kochen mit Alkali unter Wasseraufnahme wieder in die Phenylhydrazinlävulinsäure über (5).

β-Phenacyl-δ-phenyldihydropyridazonhydrazon, $C_{30}H_{26}N_4O$,



, entsteht durch Kochen von Diphenacylessigsäure in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss; dasselbe bildet feine, kugelig gruppirte, weisse Nädelchen (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 164—166°, welche in Alkohol schwer, in Eisessig etwas leichter, in Natronlauge und Sodalösung gar nicht löslich sind (6).

Pyrroylisonitrosopropionsäureanhydrid, $C_8H_6N_2O_3$,



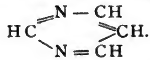
aus dem entsprechenden Aethylester durch Verseifen erhalten, bildet weisse, glänzende, flache Nadeln, welche bei 179° unter vollständiger Zersetzung schmelzen und in Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Wasser nicht löslich sind. Mit Salpetersäure entsteht eine intensiv grüne, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine rothe Färbung.

Der Aethylester, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, entsteht durch Erwärmen von Pyrroylbrenztraubensäureäthylester (0·8 Grm.) mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (1·5 Grm.) in eisessigsaurer Lösung; weisse Nadeln vom Schmp. 123—124° (aus Alkohol). DÜRKOPF.

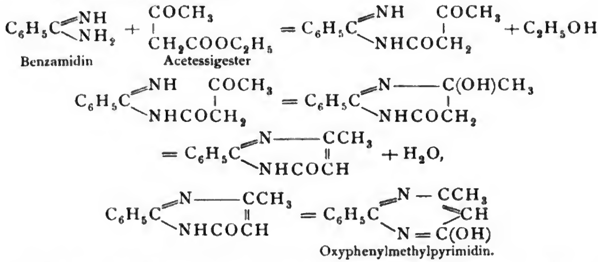
Pyrimidine*). Unter diesem Namen wird eine Reihe von Verbindungen zusammengefasst, welche sich von dem Pyrimidin (auch Miazin genannt), $C_4H_4N_2$, ableiten durch Ersatz der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen. Das Pyrimidin selbst, das übrigens noch nicht isolirt ist, kann als Benzol auf-

*) 1) PINNER, Ber. 22, pag. 1612. 2) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2), 22, pag. 261. 3) Ders., Journ. f. prakt. Chem. (2), 26, pag. 337. 4) PINNER, Ber. 18, pag. 2845. 5) BAYER, Ber. 2, pag. 319. 6) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2), 27, pag. 152. 7) HOLTZWART, das. (2) 39, pag. 244. 8) SCHWARZE, das. (2) 42, pag. 1. 9) KELLER, das. (2) 31, pag. 363. 10) BAYER, Ber. 4, pag. 176. 11) PINNER, Ber. 22, pag. 1600. 12) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2), 39, pag. 267; 40, pag. 303. 13) RIESS und V. MEYER, das. (2) 31, pag. 112. 14) FRANKLAND u. KOLBE, Ann. 65, pag. 269. 15) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 38, pag. 584; SCHWARZE, das. 42, pag. 1. 16) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, pag. 195. 17) Ders., Journ. fr. prakt. Chem. (2) 39, pag. 273. 18) RIESS, das. (2) 30, pag. 145. 19) V. MEYER, das. (2) 30, pag. 115. 20) V. MEYER, das. (2) 39, pag. 246. 21) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 37, pag. 396. 22) WACHE, das. (2) 39, pag. 246. 23) TROEGER,

gefasst werden, in welchem zwei in Metastellung befindliche CH-Gruppen durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind, entsprechend der Formel



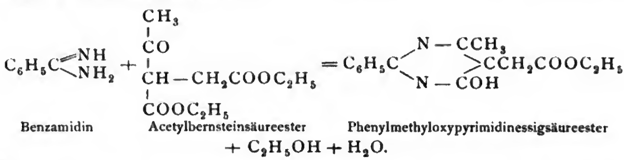
PINNER (Ber. 17, pag. 2519) erhielt zu dieser Klasse gehörige Körper durch Behandeln von Amidinen mit Ketonsäureestern. Der Process wird durch folgende Gleichungen verständlich (34):



Das salzsaure Salz eines Amidins, Acetessigester oder dessen Derivate oder analog constituirte Ketonsäureester und Natronhydrat (10 proc. Lösung) werden in äquimolekularen Mengen vermischt. In den meisten Fällen findet anfangs eine klare Lösung statt; sollte das nicht der Fall sein, so giebt man so viel Alkohol hinzu, dass Lösung erfolgt. Allmählich scheidet sich ein schweres Oel aus, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt, das im Verlauf von ca. 8 Tagen erstarrt. Nur wenn die Pyrimidine zu leicht löslich sind, scheiden sie sich nicht ab. Sie werden dann in der Weise gewonnen, dass man die Lösung nach 14 tägigem Stehen auf dem Wasserbade eindampft, was mit einem Verlust durch Verflüchtigung verknüpft ist, und den Rückstand mit Aether oder Aceton oder Benzol auszieht (31).

Die Oxypyrimidine haben phenolartige und basische Eigenschaften, sind daher sowohl in Alkalien als in Säuren löslich.

Lässt man die Ester zweibasischer Ketonsäuren auf Amidine einwirken, so erhält man Carbonsäureester, z. B.



$+ C_2H_5OH + H_2O.$

das. (2) 37, pag. 407. 24) PINNER, Ber. 20, pag. 2361. 25) PINNER, Ber. 18, pag. 2845. 26) PINNER, Ber. 18, pag. 759. 27) WACHE, Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, pag. 253. 28) WACHE, das. (2), 38, pag. 584. 29) WOLLNER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 29, pag. 131. 30) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, pag. 156, 262. 31) PINNER, Ber. 22, pag. 1612. 32) Ders., Ber. 23, pag. 3820. 33) PINNER, Ber. 20, pag. 2361. 34) PINNER, Ber. 22, pag. 2609. 35) V. MEYER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, pag. 276. 36) PINNER, Ber. 17, pag. 2519. 37) Ders., Ber. 23, pag. 161. 38) PINNER u. EBERHARDT, Ber. 23, pag. 2952. 39) GLOCK, Ber. 21, pag. 2658. 40) PINNER u. ESCHBAUM, Ber. 23, pag. 2948. 41) GLOCK, Ber. 21, pag. 2661.

Bereits vor über 40 Jahren hatten FRANKLAND und KOLBE (14) durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl, C_2H_5CN, eine Reaction im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{3C_3H_5N} = \underset{\text{Kyanäthin.}}{C_9H_{15}N_3}$$

herbeizuführen vermocht; auch andere Nitrile sind einer analogen Verwandlung durch die Alkalimetalle fähig. E. v. MEYER (30) wies in neuerer Zeit nach, dass die so entstehenden Körper zur Klasse der Pyrimidine gehören — sie werden durch Behandeln mit Salzsäure oder salpetriger Säure unter Ersatz einer Amidogruppe durch Hydroxyl in Körper übergeführt, welche auch nach dem oben erwähnten PINNER'schen Verfahren herstellbar sind. So ist z. B. das bereits erwähnte Kyanäthin als Amidodiäthylmethylpyrimidin, $C_2H_5C\begin{matrix}\diagup N - CC_2H_5 \\ \diagdown N - CNH_2\end{matrix}\!\!>CCH_3$, aufzufassen. Es lässt sich durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Hydroxyl in einen Körper überführen, der auch aus Propionamidin, $C_2H_5C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, und α-Propionylpropionsäureester, $C_2H_5COC(CH_3)HCOOC_2H_5$, dargestellt werden kann.

Was das Verfahren bei der Behandlung der Nitrile mit den Alkalimetallen des Näheren betrifft, so sei auf die unten gegebene Darstellung des Kyanmethins und des Kyanäthins verwiesen.

Ausser durch die Alkalimetalle kann die Ueberführung der Nitrile in Pyrimidine auch durch Natriumalkoholate (nicht durch Phenolate), sowie durch Erhitzen der Natriumverbindung der dimolekularen Nitrile (s. Bd. VIII, pag. 165) mit Nitrilen bewirkt werden.

Auch mehrere verschiedene Nitrile können sich an der Pyrimidinbildung betheiligen (s. z. B. unten Amidodiäthylpyrimidin, Amidodiphenylpyrimidin, Amidodiphenylmethylpyrimidin), jedoch muss eines derselben ein primäres sein, d. h. die Gruppe CH_2CN enthalten; so kann z. B. aus Isopropylcyanid, $(CH_3)_2CHCN$, allein weder durch Natrium noch durch Natriumäthylat ein Pyrimidin erhalten werden (v. MEYER).

Aethylmethylpyrimidin, $C_2H_5C\begin{matrix}\diagup N - CCH_3 \\ \diagdown N - CH\end{matrix}\!\!>CH$, entsteht bei der Destillation von Aethylmethyloxypyrimidin (s. unten) über erhitztem Zinkstaub. — Narkotisch riechendes Oel vom Siedep. 160°. Erstarrt, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, wahrscheinlich in Folge von Hydratbildung zu langen, weissen Prismen. Bildet sehr leicht lösliche Salze; nur das Quecksilberchlorid- und das Chlorzinkdoppelsalz sind schwer löslich. Wird seine Lösung in Salzsäure nach dem Versetzen mit etwas Platinchlorid und etwas verdünnter Salpetersäure längere Zeit erwärmt, so bildet sich ein gelbes Pulver, dem wahrscheinlich die Formel $C_7H_7N_2Cl_2NO_2$ zukommt (1).

Diäthylmethylpyrimidin (Kyanconiin), $C_2H_5C\begin{matrix}\diagup N - CC_2H_5 \\ \diagdown N - CH\end{matrix}\!\!>CCH_3$.

Unterwirft man das nachfolgend beschriebene Chlordiäthylmethylpyrimidin der Reduction mit Salzsäure und überschüssigem Zink, so bildet sich das Chlorzinkdoppelsalz $C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2ZnCl_2$ einer Base $C_{18}H_{30}N_4$. Beim Versetzen der Lösung dieses Salzes mit Natronlauge geht ein Theil der frei gewordenen Base

mit Zinkoxydhydrat eine krystallinische Verbindung $C_{18}H_{30}N_4 \cdot 2Zn(OH)_2$ ein. Wird die Base $C_{18}H_{30}N_4$ der Destillation unterworfen, so liefert sie unter theilweiser Zersetzung das Diäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{14}N_2$. Leichter wird die wasserstoffreichere Base durch Oxydationsmittel, wie Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, in das Pyrimidin übergeführt.

Das letztere entsteht auch bei der Destillation des salzsauren Amidodiäthylmethylpyrimidins (s. unten) mit Zinkstaub (17).

Das Diäthylmethylpyrimidin ist ein farbloses Oel von ca. 0·93 spec. Gew., bei 204—205° siedend. Riecht unangenehm narkotisch und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es in ziemlicher Menge löslich. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Seine physiologische Wirkung ist der des Coniins ähnlich, jedoch wirkt es stärker als dieses. — Einwirkung von Brom. — Durch Zink und Salzsäure wird es in die oben erwähnte wasserstoffreichere Base zurückverwandelt. Mit Acetylchlorid liefert es eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel $C_9H_{14}N_2 \cdot CH_3COCl$ zukommt.

Quecksilberverbindung, $C_9H_{14}N_2 \cdot HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. In Alkohol und Aether leicht lösliche, gegen 90° schmelzende Nadeln (2, 3).

Erhitzt man Diäthylmethylpyrimidin mit Jodäthyl einige Stunden auf 160°, so entsteht das Jodäthylat. Wird dasselbe mit Hilfe von Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt und dessen Lösung mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das in Wasser ziemlich, kaum in Alkohol lösliche, in zugespitzten Prismen krystallisirende

Platinsalz, $(C_9H_{14}N_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$.

Chlordiäthylmethylpyrimidin (Chlorkyanconiin), $C_9H_{13}ClN_2$, erhält man beim Behandeln von Diäthylmethyloxypyrimidin (s. unten) mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid, gemengt mit einem chlorreicheren Körper. Dasselbe bildet in diesem Zustande ein hellgelbes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung siedet. Schwache Base. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. Heisse, concentrirteste, wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf den Körper. Von alkoholischem Ammoniak wird er bei 220° in Diäthylmethylamidopyrimidin verwandelt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird das Chlor durch Oxäthyl versetzt; bei der Reduction mit Zink und Salzsäure geht er in Diäthylmethylpyrimidin und dessen Reductionsprodukt (s. oben) über (2).

Phenylmethylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N - CCH_3 \\ \diagdown N - CH \end{matrix}\!\!>\!CH$, entsteht, wenn Phenylmethyloxypyrimidin (s. unten) mit der zehnfachen Menge Zinkstaub langsam destillirt wird. — Es bildet Nadeln vom Schmp. 74—78°. Sein Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$, verliert sein Wasser leicht bei 100° und schmilzt unter Zersetzung bei 190° (4).

Chlorphenylmethylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N - CCH_3 \\ \diagdown N - CCl \end{matrix}\!\!>\!CH$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethyloxypyrimidin und bildet grosse, durchsichtige, rhombische Platten vom Schmp. 71° (26).

Amidopyrimidine.

Amidodimethylpyrimidin (Kyanmethin), $CH_3C\begin{matrix} \diagup N - CCH_3 \\ \diagdown N - CNH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Acetonitril (5):

$$3CH_3CN = C_6H_9N_3.$$

Als Nebenprodukte entstehen Methan und Cyannatrium (6). Es entsteht auch, wenn die Natriumverbindung des dimolekularen Cyanmethyls (s. Bd. 8, pag. 149) mit Acetonitril, CH_3CN, auf 140° erhitzt wird (7), sowie bei der Einwirkung von Natriumäthylat oder besser Natriummethylat auf Acetonitril (8).

Zur Darstellung bringt man 20 Grm. fein zerschnittenes Natrium in eine am Rückflusskühler befindliche und mit Kohlensäure gefüllte Retorte. Der Kühler ist durch eine 20 Centim. hohe Quecksilbersäule abgeschlossen. Es werden 40 Grm. Acetonitril auf das Natrium gegossen und nach Beendigung der dadurch hervorgerufenen Reaction nochmals 80 Grm. Findet Einwirkung nicht mehr statt, so erhitzt man 2 Stunden lang unter dem angegebenen Druck im Oelbade auf 110° und destillirt schliesslich so lange aus dem Oelbade, bis das überschüssige Acetonitril entfernt ist und Kyanmethin zu sublimiren beginnt. Man löst den Rückstand in Wasser, dampft zur Krystallisation ein und reinigt schliesslich das Produkt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Ausbeute 58·5 § des angewandten Nitrils (9).

Monokline Krystalle. Schmp. 180—181°. 1 Thl. Kyanmethin löst sich in 0·64 Thln. Wasser von 18°. 1 Thl. Alkohol von 18° löst 5·25 Thle. (6). Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch (6). Unzersetzt sublimirbar. Der Dampf reizt zum Husten. Wird durch schmelzendes Kali nicht zersetzt, durch Wasser bei 180° theilweise in Ammoniak und Essigsäure. Ebenso wirkt rauchende Jodwasserstoffsäure (5). Mit isocyansaurem Phenyl liefert es einen Harnstoff $C_{13}H_{14}N_4O$ (9).

Chlorwasserstoffsaures Kyanmethin, $C_6H_9N_3\cdot HCl$. Büschelförmig gruppirte Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirt bei 200—250° unter theilweiser Zersetzung.

Platinsalz, $(C_6H_9N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Lange Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aether-Alkohol.

Auch das bromwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Salz krystallisiren gut (5).

Kyanmethinbijodid, $C_6H_9N_3\cdot J_2$

Jodwasserstoffsaures Kyanmethinbijodid, $C_6H_9N_3\cdot HJ_3$.

Jodwasserstoffsaures Kyanmethintetrajodid, $C_6H_9N_3\cdot HJ_5$ (10).

Salpetersaures Salz, $C_6H_9N_3\cdot NO_3H$.

Schwefelsaure Salz, $(C_6H_9N_3)_2SO_4H_2$.

Saures schwefelsaures Salz, $C_6H_9N_3\cdot SO_4H_2$ (5).

Oxalsaures Salz, $(C_6H_9N_3)_2C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (5).

Kyanmethin-salpetersaures Silber, $(C_6H_9N_3)_2\cdot NO_3Ag$. Niederschlag, der aus heissem Wasser in Rhomboëdern krystallisirt. — Auch durch andere Metallsalze, wie essigsaures Blei, Quecksilberchlorid, Baryumchlorid u. s. w. wird die wässrige Lösung des Kyanmethins gefällt (6).

Chlorkyanmethin, $C_6H_8ClNO_3$, entsteht beim Behandeln der wässrigen Lösung des Kyanmethins mit Chlor. Krystallisirt aus heissem Wasser in Form langer Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, welche es bereits bei längerem Liegen an der Luft verliert. Schmp. 165°. Beim Einleiten von Chlor in seine wässrige Lösung wird es unter Bildung von Salzsäure, Ammoniak und Chloressigsäure zerstört. Wird von Natriumamalgam in Kyanmethin zurückverwandelt (10).

Chlorwasserstoffsaures Chlorkyanmethin, $C_6H_8ClNO_3\cdot HCl + H_2O$.

Platinsalz, $(C_6H_8NO_3\cdot HCl)_2PtCl_4$.

Chlorkyanmethindichlorid, $C_6H_8ClN_3Cl_2$(?) (9).

Bromkyanmethin, $C_6H_8BrN_3$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Kyanmethin. Dem Chlorkyanmethin sehr ähnlich. Krystallisirt wie dieses aus Wasser in Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten und die es bereits beim Liegen an der Luft verliert. Schmp. 142° (10). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser (9). Bei höherer Temperatur wirkt Brom auf Amidodimethylpyrimidin unter totaler Zersetzung ein (6). Mit isocyansaurem Phenyl liefert das Bromkyanmethin ein Harnstoffderivat (9).

Acetamidodimethylpyrimidin, $C_4N_2H(CH_3)_2NHCOCH_3$, bildet sich beim Kochen von salzsaurem Acetamidin, $CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\cdot HCl$, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid neben einem Körper $C_6H_8N_2O$ und anderen Substanzen. Schmp. 185°. Wird von Barythydrat unter Bildung von Kyanmethin zersetzt (11).

Amidodiäthylpyrimidin, (Kyanmethäthin),

$$C_8H_{13}N_3 = C_2H_5C\begin{array}{l}\diagup N - CC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad >CH \\ \diagdown N - CNH_2\end{array} \quad (12).$$

Man behandelt 10 Thle. eines Gemisches von 2 Mol. Aethylcyanid und 1 Mol. Methylcyanid mit 1 Thl. Natrium. — Krystallisirt aus Benzol in glänzenden rhombischen Blättchen vom Schmp. 165·5°. Sublimirt schon unter 100°. Löslich in 37 Thln. Wasser von 20°, leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol und in Aether. — $(C_8H_{13}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. — $C_8H_{13}N_3\cdot HCl\cdot AuCl_3$. — $C_8H_{13}N_3)_2\cdot NO_3Ag$.

Bromkyanmethäthin, $C_8H_{12}BrN_3$. Bei 155° unter Zersetzung schmelzende, rhombische Krystalle (13).

Amidodiäthylmethylpyrimidin (Kyanäthin),

$$C_9H_{15}N_3 = C_2H_5C\begin{array}{l}\diagup N - CC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad >CCH_3, \\ \diagdown N - CNH_2\end{array}$$

wurde von FRANKLAND und KOLBE (14) als Produkt der Einwirkung der Alkalimetalle auf Propionitril endeckt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Natriummethylat, Natriumisobutylat oder besser von Natriumäthylat (7 Grm.) auf Propionitril (17 Grm.) bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 130° (Ausbeute 66%) (15), sowie beim Erhitzen der Produkte der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung Aethylcyanid (s. Bd. VIII, pag. 165) für sich oder mit Propionitril auf 150° (16).

Zur Gewinnung des Kyanäthins lässt man am besten Cyanäthyl auf Natrium unter Druck einwirken, indem man das Metall (25—30 Grm.) in eine mit trockner Kohlensäure gefüllte Retorte bringt, welche mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, an dessen oberem Ende eine abwärts gebogene, 150 Millim. tief in Quecksilber tauchende Röhre angebracht ist. Man lässt durch einen Hahntrichter das absolut trockne Cyanäthyl, von dem man auf 1 Thl. Natrium 8—9 Thle. in Anwendung bringt, und zwar zunächst $\frac{1}{4}$ der zu verarbeitenden Menge einfliessen und, nachdem die bald eintretende, heftige Reaction zu Ende ist, nach und nach den Rest. Man erwärmt sodann, so lange noch Natrium an der Oberfläche zu bemerken ist, im Oelbade, destillirt hierauf das unzersetzt gebliebene Cyanäthyl ab und steigert dabei die Temperatur, bis Kyanäthin zu sublimiren beginnt. Hierauf wird das Produkt in Wasser eingetragen, das ungelöst bleibende Kyanäthin abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet und aus 90proc. Alkohol umkrystallisirt. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man noch eine weitere Menge unreineres Kyanäthin. Ausbeute an rohem Kyanäthin 55—65% des in Reaction getretenen Cyanäthyls (2).

Kyanäthin krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen, aus Wasser in irisirenden Blättchen. Löslich in 1365—1380 Thln. Wasser von 17°, in 17·6 Thln. 90proc. Alkohols. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Wird in saurer Lösung von übermangansaurem Kalium unter Bildung von Ameisensäure oxydirt. Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Brom entsteht ein bromhaltiges Oel, welches mit Aether extrahirt und mit Ammoniak behandelt u. A. das Amid der Dimethylbernsteinsäure liefert. Die wässrige Lösung enthält Propionsäure, Ammoniak und Bromkyanäthin (3).

Bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Zinkstaub entsteht neben Ammoniak Diäthylmethylpyrimidin (s. o.), bei der Reduction mit Natrium in

alkoholischer Lösung Ammoniak, Propionaldehyd, propionsaures Natrium und ein Oel von pyridinartigem Geruch. Auch bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Ammoniak und Propionaldehyd neben einem widerlich riechenden Oel (17).

Salze des Amidodiäthylmethylpyrimidins, $C_9H_{15}N_3 \cdot HCl$. Grosse, gestreifte, wasserhaltige Prismen. Verliert sein Wasser bei 110° (2). — $(C_9H_{15}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelblichrothes, krystallinisches Pulver, welches aus Wasser in rubinrothen Oktaëdern krystallisirt. — $C_9H_{15}N_3 \cdot NO_3H$. Farblose Prismen (14). — $(C_9H_{15}N_3)_2 \cdot NO_3Ag$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (2). — $C_9H_{15}N_3 \cdot HJ \cdot J_2$ (3).

Trichlorkyanäthin, $C_9H_{12}Cl_3N_3$, entsteht beim Behandeln von Kyanäthin mit Chlor in Chloroformlösung. Schmp. 110°. Liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Trichloroxydiäthylmethylpyrimidin.

Bromkyanäthin, $C_9H_{14}BrN_3$ (3), wird am besten durch Behandeln einer wässrigen Lösung von bromwasserstoffsaurem Kyanäthin mit Brom dargestellt (18). Schmp. 152°. Kleine, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln.

Salze. $(C_9H_{14}BrN_3HCl)_2PtCl_4$. — $C_9H_{14}BrN_3HCl \cdot AuCl_3$. — $C_9H_{14}BrN_3 \cdot HBr$. — $C_9H_{14}BrN_3 \cdot HNO_3$ (3, 18).

Tribromkyanäthin, $C_9N_{12}Br_3N_3$. Bei 126° schmelzende, rhombische Blättchen (18).

Jodkyanäthin, $C_9H_{14}JN_3$. Eine Lösung von Kyanäthin in verdünnter Schwefelsäure wird mit 1½ Thln. Jod und dann unter Erwärmen so lange tropfenweise mit concentrirter Salpetersäure versetzt, bis alles Jod verschwunden ist. — Weisse Prismen vom Schmp. 152° (18). — $C_9H_{14}JN_3HCl \cdot AuCl_3$ (18).

Methylkyanäthin, $C_9H_{14}N_3 \cdot CH_3 = C_2H_5C \begin{matrix} \diagup N - CC_2H_5 \\ \\ \diagdown N - CNHCH_3 \end{matrix} \!\!> CH_3$.

Erhitzt man Kyanäthin mit Jodmethyl im Ueberschuss auf 160°, so erhält man jodwasserstoffsaures Methylkyanäthin, jodwasserstoffsaures Kyanäthin und ein Perjodid des letzteren. Man entzieht das Salz des Methylkyanäthins mit Wasser, setzt die Base durch Silberoxyd in Freiheit, schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Kalk und unterwirft die nach dem Verdunsten bleibende Base der Destillation.

Das Methylkyanäthin schmilzt gegen 74° und siedet bei 257—258°. In Wasser reichlich löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich beim Erwärmen. Starke Base, welche begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Physiologische Wirkung. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° Methylamin und Oxydiäthylmethylpyrimidin (s. u.). — $[C_9H_{14}(CH_3)N_3]_2NO_3Ag$. — $[C_9H_{14}(CH_3)N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$ (3).

Aethylkyanäthin, $C_9H_{13}(C_2H_5)N_3$, entsteht wie die Methylverbindung beim Erhitzen von Kyanäthin mit Jodäthyl. — Krystalle. Schmp. 45°. Siedepunkt 259—261°. — $[C_9H_{14}(C_2H_5)N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$ (2, 3).

Phenylkyanäthin, $C_2H_5C \begin{matrix} \diagup N - CC_2H_5 \\ \\ \diagdown N - CNHC_6H_5 \end{matrix} \!\!> CCH_3$, bildet sich beim Erhitzen des Chlordiäthylmethylpyrimidins (s. o.), mit Anilin und wenig Alkohol auf 220°. Schmp. 99°. — $(C_{19}H_{13}H_2 \cdot NHC_6H_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (17).

Acetylkyanäthin, $C_9H_{14}(C_2H_3O)N_3$. Kyanäthin wird mit Essigsäureanhydrid auf 170° erhitzt. — Schmp. 59° (19).

Carboxäthylkyanäthin, $C_9H_{13}N_2 \cdot NHCOOC_2H_5$. Aus Kyanäthin und Chlorkohlensäureester. — Gegen 247° siedendes, zu Nadeln erstarrendes Oel.

Ammoniak verwandelt den Körper in Carbamidokyanäthin, Anilin in Carbanilidokyanäthin, $C_9H_{14}N_3CONHC_6H_5$.

Das Carboxäthylkyanäthin giebt in wässriger Lösung Fällungen mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat. — $(C_{12}H_{18}AgO_2N_3 + H_2O)$ (19).

Phtalylkyanäthin, $C_9H_{13}N_2N \cdot C_8H_4O_2$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Kyanäthin mit Phtalsäureanhydrid. Schmp. 127—128°. Wird durch Natronlauge in seine Componenten zerlegt (17).

Methoxykyanäthin, $C_9H_{14}(OCH_3)N_3$, entsteht beim Erhitzen von Bromkyanäthin mit Natriummethylat auf 140°. Krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen, rhombischen Krystallen. Schmp. 130° (wasserfrei). Sublimirt schon bei 70°. Liefert mit salpetriger Säure Methoxyoxydiäthylmethylpyrimidin (s. u.) — $(C_{10}H_{17}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — $C_{10}H_{17}ON_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. — $C_{10}H_{17}ON_3 \cdot NO_3Ag$ (18).

Aethoxykyanäthin, $C_9H_{14}(OC_2H_5)N_3$, wird durch Erhitzen von Bromkyanäthin mit einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol am Rückflusskühler erhalten. Rhombische Blättchen. Schmp. 115°. Sublimirt schon bei 100°. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Liefert, in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt, Aethoxydiäthylmethylpyrimidin (s. u.). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entsteht wahrscheinlich Dioxydiäthylmethyl pyrimidin. — $(C_{11}H_{19}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — $C_{11}H_{19}ON_3 \cdot HClAuCl_3$. $C_{11}H_{19}ON_3 \cdot NO_3Ag$ (18).

Amidotriäthylpyrimidin (Kyandiäthylpropin),

$$C_{10}H_{17}N_3 = C_2H_5C\begin{matrix} \diagup N - CC_2H_5 \\ \diagdown N - CNH_2 \end{matrix}\!\!>CC_2H_5,$$

entsteht, wenn die Natriumverbindung des dimolekularen Propylcyanids (s. Bd. VIII, pag. 167) mit Aethylcyanid auf 180° erhitzt wird. Bei der Bildung betheiligt sich 1 Mol. Propyl- und 2 Mol. Aethylcyanid. Monokline Krystalle. Schmp. 183 bis 184°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Oxytriäthylpyrimidin (s. u.) (20).

Amidomethyläthylisopropylpyrimidin, $C_{10}H_{17}N_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Isopropylcyanid, $(CH_3)_2CHCN$, auf das unter dem Einfluss von Natrium auf die ätherische Lösung von Cyanäthyl entstehende Gemisch von Cyannatrium und der Natriumverbindung des dimolekularen Cyanäthyls (s. Bd. VIII, pag. 165). Rhombische Blättchen. Schmp. 153—154° (16).

Amidodipropyläthylpyrimidin (Kyanpropin),

$$C_{12}H_{21}N_3 = C_3H_7C\begin{matrix} \diagup N - CC_3H_7 \\ \diagdown N - CNH_2 \end{matrix}\!\!>CC_2H_5.$$

Man behandelt Cyanpropyl mit Natrium (21). Entsteht auch beim Erhitzen der Natriumverbindung des dimolekularen Propylcyanids (s. Bd. VIII, pag. 167) mit Propylcyanid auf 180° (22), sowie bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyanpropyl (8). — Zugespitzte Prismen. Schmp. 115°. Löslich in 1572 Thln. Wasser von 23°. Geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in Oxydipropyläthylpyrimidin über (s. u.). — Platinsalz, $(C_{12}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rothgelbe Prismen vom Schmp. 97° (21).

Amidodiisobutylisopropylpyrimidin (Kyanisobutin),

$$C_{15}H_{27}N_3 = C_4H_9C\begin{matrix} \diagup N - CC_4H_9 \\ \diagdown N - CNH_2 \end{matrix}\!\!>CC_3H_7.$$

Man behandelt Valeronitril, $(CH_3)_2CHCH_2CN$, mit Natrium. — Sternförmig gruppirte Krystalle. Liefert beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure, sowie mit salpetriger Säure Oxydiisobutylisopropylpyrimidin (s. u.), beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 160° jodwasserstoffsaures Methylkyanisobutin, $C_{15}H_{26}(CH_3)N_3 \cdot HJ$ (23). — $C_{15}H_{27}N_3 \cdot HCl$. — $(C_{15}H_{27}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (23).

Amidodiisoamylisobutylpyrimidin (Kyanisoamylin),

$$C_{18}H_{33}N_3 = C_5H_{11}C\begin{cases} N - CC_5H_{11} \\ \qquad\quad > CC_4H_9. \\ N - CNH_2 \end{cases}$$

Entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Isoamylcyanid, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CN$. — Schmp. 53°. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Oxydiisoamylisobutylpyrimidin (s. u.). — $C_{18}H_{33}N_3 \cdot HCl$. — $(C_{18}H_{33}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (23).

Amidophenylmethylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{cases} N - CCH_3 \\ \qquad\quad > CH, \\ N - CNH_2 \end{cases}$ entsteht beim Erhitzen von Chlorphenylmethylpyrimidin (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160°. — Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Blättern oder Prismen vom Schmp. 130°.

Das Chlorhydrat bildet flache, leicht lösliche Prismen, die sich bei 250° dunkel färben und bei 270° unter Zersetzung schmelzen, das Jodhydrat gelbe Prismen, die bei 190—200° unter Zersetzung schmelzen, das Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche, flache Nadeln. Schmp. 217—218° unter Zersetzung (24).

Phenylamidophenylmethylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{cases} N - CCH_3 \\ \qquad\quad > CH \\ N - CNHC_6H_5 \end{cases}$. Wie die vorhergehende Verbindung durch Erwärmen von Chlorphenylmethylpyrimidin und Anilin dargestellt. — Schmp. 150—153°.

Das Nitrat schmilzt bei 85—87°, das Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N_3 \cdot HCl$, bildet Nadeln, die sich bei 236° schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen (25).

Amidodiphenylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{cases} N - CC_6H_5 \\ \qquad\quad > CH, \\ N - CNH_2 \end{cases}$ wird bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Acetonitril und Benzonitril erhalten. Rhombische Täfelchen. Schmp. 120—121°. Liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Oxydiphenylpyrimidin (s. u.). — Platinsalz, $(C_{16}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$ (8).

Amidodiphenylmethylpyrimidin (Kyandiphenyläthin),

$$C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_5C\begin{cases} N - CC_6H_5 \\ \qquad\quad > CCH_3. \\ N - CNH_2 \end{cases}$$

Man erhitzt das Produkt der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Cyanäthyl mit Benzonitril auf 150° (16) oder behandelt ein Gemenge von Propionitril und Benzonitril mit Natrium oder Natriumäthylat (8). — Dem Kyanäthin ähnliche Krystalle vom Schmp. 168°. Durch Behandeln mit salpetriger Säure oder concentrirter Salzsäure kann die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. — $C_{17}H_{15}N_3 \cdot HCl$ (Schmp. 238°). — $C_{17}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4$. — $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. — $(C_{17}H_{15}N_3)_4(H_2Cr_2O_7)_3$(?). — $(C_{17}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ (16, 12, 8).

Amidotriphenylpyrimidin (Kyandiphenylbenzylin),

$$C_{22}H_{17}N_3 = C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup N - CC_6H_5 \\ \\ \diagdown N = CNH_2\end{array}\!\!\!>\!CC_6H_5.$$

Man erhitzt das Produkt der Einwirkung von Natrium auf Benzylcyanid in ätherischer Lösung mit Cyanphenyl. — Einsäurige Base. Schmp. 175°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt (27).

Amidophenyldibenzylpyrimidin (Kyanbenzylin),

$$C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_5CH_2C\begin{array}{l}\diagup N - CCH_2C_6H_5 \\ \\ \diagdown N - CNH_2\end{array}\!\!\!>\!CC_6H_5,$$

entsteht bei der Einwirkung von trocknem Natriumäthylat auf Benzylcyanid bei 170—180° (28) und beim Erhitzen von Benzylcyanid mit dem Einwirkungsprodukt von Natrium auf eine ätherische Lösung dieses Körpers auf 180°. — Schmp. 106°. Liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170—180° Oxydibenzylphenylpyrimidin (s. u.). — $(C_{24}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (27).

Phenolartige Oxypyrimidine.

Oxydimethylpyrimidin, $C_6H_8N_2O = CH_3C\begin{array}{l}\diagup N - CCH_3 \\ \\ \diagdown N - COH\end{array}\!\!\!>\!CH$, entsteht, wenn man auf Amidodimethylpyrimidin (Kyanmethin) in Eisessiglösung salpetrige Säure einwirken lässt oder dasselbe mit starker Salzsäure auf 180° erhitzt (29), und beim Behandeln von Acetamidin, $CH_3C\begin{array}{l}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{array}$, mit Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (25, 30). — Schmp. 192°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht lösliche Nadeln. Einwirkung von Chlorphosphor und von Jodmethyl (29). Verbindet sich mit Säuren und Basen. $C_6H_8N_2O \cdot NO_3H$. — $C_6H_7N_2O \cdot Ag$ (6, 31).

Chloroxydimethylpyrimidin, $C_6H_7ClN_2O$. — $C_6H_7ClN_2O \cdot NO_3H$ (9).

Bromoxydimethylpyrimidin, $C_6H_7BrN_2O$. — $C_6H_7BrN_2O \cdot NO_3H$. — $C_6H_6BrN_2O \cdot Ag$ (9). — $C_6H_7BrN_2O \cdot HBr$ (33).

Beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Kali und überschüssigem Bromäthyl auf 100° liefert das Oxydimethylpyrimidin nicht den Aether, sondern die Aethacietverbindung, $CH_3C\begin{array}{l}\diagup N(C_2H_5) - CCH_3 \\ \\ \diagdown N \text{———} CO\end{array}\!\!\!>\!CH$, einen bei 55° schmelzenden und bei 258—260° siedender Körper (31, 32).*)

Oxytrimethylpyrimidin, $CH_3C\begin{array}{l}\diagup N - CCH_3 \\ \\ \diagdown N - COH\end{array}\!\!\!>\!CCH_3$. Aus Acetamidin, $CH_3C\begin{array}{l}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{array}$, und Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$. — Lange, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht, namentlich in der Wärme, in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in Petroläther. Schmp. 168° (31).

Oxyäthylmethylpyrimidin, $C_2H_5C\begin{array}{l}\diagup N - CCH_3 \\ \\ \diagdown N - COH\end{array}\!\!\!>\!CH$. Aus Propionamidin, $C_2H_5C\begin{array}{l}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{array}$, und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. — Feine, in Wasser

*) Für diese Auffassung spricht die Thatsache, dass sich das bromwasserstoffsaure Salz der fraglichen Verbindung nicht wie die halogenwasserstoffsauren Salze der wahren Aether der Oxypyrimidine beim Erhitzen unter Abspaltung von Halogenalkyl zersetzt (32).

und Alkohol leicht lösliche, bei 160° schmelzende Nadeln (25). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Aethylmethylpyrimidin (s. o.) (31). Besitzt sowohl basische als saure Eigenschaften.

Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_2O \cdot HCl$. Dicke, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. Schmilzt bei 240—246° unter Zersetzung.

Platinsalz, $(C_7H_{10}N_2O \cdot HCl)PtCl_4$. Gelbe, dicke, bei 236° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Liefert beim Kochen mit Wasser Platinsalmiak (25).

Bromäthylmethyloxypyrimidin, $C_7H_9BrN_2O$. Schmp. 194—195°. — $C_7H_8BrN_2O \cdot K + H_2O$ (33).

Oxydimethyläthylpyrimidin, $CH_3C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5$. Aus Acetamidin, $CH_3C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Petroläther. Schmp. 146° (31).

Oxymethyläthylmethylpyrimidin, $CH_3C\left\langle\begin{matrix}N - CC_2H_5\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CCH_3$. Aus Acetamidin, $CH_3C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$, und α-Propionylpropionsäureester, $CH_3CH_2COCH(C_2H_3)COOC_2H_5$. — Schmp. 167·5 (8).

Oxyäthyldimethylpyrimidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CCH_3$. Aus Propionamidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$. Krystallisirt aus Benzol in langen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 165° (31).

Oxyäthylmethyläthylpyrimidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5$. Aus Propionamidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Seideglänzende Nadeln. Schmp. 135° (31).

Oxy-oxyisopropylmethylpyrimidin, $(CH_3)_2C(OH)C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CH$. Aus Oxyisobutyramidin, $\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$ und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2O_5$, dargestellt. Krystallisirt aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 98°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich (34).

Oxydiäthylmethylpyrimidin (Oxykyanconiin), $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}N - CC_2H_5\\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CCH_3$, bildet sich, wenn Amidodiäthylmethylpyrimidin (Kyanäthin; s. oben) mit Schwefelsäure oder besser mit 30 proc. Salzsäure (2) auf 180—200° erhitzt wird, ($C_9H_{15}N_3 = C_9H_{14}N_2O + NH_3$). Ebenso entsteht es aus Methylkyanäthin (3). Auch salpetrige Säure wirkt auf Kyanäthin in Eisessiglösung unter Bildung des gleichen Körpers ein (3). Andererseits kann er durch Behandeln von Propionamidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH_2\end{matrix}\right.$, mit α-Propionylpropionsäureester, $C_2H_5COCH(CH_3)COOC_2H_5$ dargestellt werden (30). Glänzende Nadeln oder gestreifte Prismen. Schmelzpunkt 155·5°. Bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimirbar. Löslich in

137—138 Thln. Wasser von 9°, in 12·4 Thln. 90 proc. Alkohol. Leicht in Chloroform und Benzol, wenig in Aether löslich. Wird aus seinen Lösungen in Alkalien durch Kohlensäure ausgefällt. Kaliumpermanganat oxydirt es unter Bildung von Propionsäure und Ammoniak. Brom erzeugt in schwefelsaurer Lösung dieselben Produkte wie mit Kyanäthin, dagegen wirkt es in alkalischer Lösung in anderer Weise ein. Schmelzen mit Kali bewirkt die Bildung von Cyankalium, Propionsäure und Essigsäure. Essigsäureanhydrid wirkt bei kurzem Erhitzen auf 180° nicht ein. Mit Acetylchlorid entsteht eine krystallinische Verbindung, $C_9H_{14}ON_2 \cdot C_2H_3OCl$ (2, 3). Produkte der Einwirkung salpetriger Säure (35). Der Körper reagirt nicht alkalisch und seine Salze mit Säuren reagiren sauer (2).

Salze. $C_9H_{13}AgON_2$. — $C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl$. — $(C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — $C_9H_{14} \cdot ON_2NO_3H$. — $C_9H_{14} \cdot ON_2 \cdot C_2O_4H_2$ (2).

Das Oxydiäthylmethylpyrimidin liefert zwei verschiedene Klassen von Alkylderivaten. Behandelt man Chlordiäthylmethylpyrimidin, $C_2H_5C \langle {N - CC_2H_5 \atop N - CCl} \rangle CCH_3$ (s. oben) mit Natriummethylat, so erhält man den Methyläther des Oxydiäthylmethylpyrimidins, $C_2H_5C \langle {N - CC_2H_5 \atop N - COCH_3} \rangle CCH_3$, als eine gegen 225° siedende Flüssigkeit (3). Erhitzt man diesen Körper auf 260—270°, so verwandelt er sich in die isomere Methaciverbindung, $C_2H_5C \langle {N(CH_3) - CC_2H_5 \atop N \text{———} CO} \rangle CCH_3$ (30), welche man auch erhält, wenn man Jodmethyl auf das Oxydiäthylmethylpyrimidin bei 150° einwirken lässt oder dessen Kalium- oder Silbersalz mit Jodmethyl behandelt (3).

Dieser Körper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 76·5° und siedet bei 275 bis 276°. Er löst sich in 12—13 Thln. Wasser von 18°, in heissem Wasser ist er weniger löslich. Er bildet mit Säuren Salze, ist jedoch in Natronlauge unlöslich (3). Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert er Methylamin, Propionsäure und einen anderen Körper (wahrscheinlich Dipropionylmethylamid, $(C_2H_5CO)_2NCH_3$). Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet er sich in Form perlglänzender, flacher Prismen als Hydrat ab (30).

Salze der Methaciverbindung, $C_9H_{13}(CH_3)N_2O \cdot HgCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_9H_{13}(CH_3)ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — $C_9H_{13}(CH_3)ON_2 \cdot HJ$ (3).

Aethyloxydiäthylmethylpyrimidin, $C_2H_5C \langle {N - CC_2H_5 \atop N - COC_2H_5} \rangle CCH_3$, entsteht beim Kochen von Chlordiäthylmethylpyrimidin (s. oben) mit alkoholischem Kali. — Bei 229—231° siedendes Oel. Das Aethyl wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wieder abgespalten. — $(C_9H_{13}N_2 \cdot OC_2H_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (2).

Die isomere Verbindung $C_2H_5C \langle {N(C_2H_5) - CC_2H_5 \atop N \text{———} CO} \rangle CCH_3$, entsteht beim Behandeln des Oxydiäthylmethylpyrimidins für sich oder in Gegenwart alkoholischen Kalis mit Jodäthyl. Schmp. 43°. Siedep. 267—268°. — $C_9H_{13}(C_2H_5)ON_2 \cdot HgCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $[C_9H_{13}(C_2H_5)ON_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ (3).

Aethylenoxydiäthylmethylpyrimidin, $(C_9H_{13}ON_2)_2C_2H_4$. Aus dem Oxypyrimidin und Aethylenbromid bei 170° entstehend. Nädelchen. Schmelzpunkt 153·5°. — $(C_9H_{13}ON_2)_2C_2H_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (3).

Carboxäthyloxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{13}ON_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Oxypyrimidin und Chlorkohlensäureester. — Flüssigkeit (19).

Trichloroxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{11}Cl_3ON_2$, entsteht, wenn Trichlorkyanäthin (s. oben) in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt wird. Schmp. 132° (18).

Bromoxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{13}BrON_2$. Man behandelt Bromkyanäthin mit salpetriger Säure (3) oder erhitzt es mit rauchender Salzsäure auf 200°. Zarte Nadeln vom Schmp. 172°. — $C_9H_{12}BrON_2 \cdot Ag$.

Tribromoxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{11}Br_3ON_2$. Aus Tribromkyanäthin (s. oben) durch salpetrige Säure. Schmp. 149° (18).

Jodoxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{13}JON_2$, entsteht aus Jodkyanäthin (s. oben), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung. Schmp. 157° (18).

Dioxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{12}N_2(OH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Aethyloxykyanäthin (s. oben) mit überschüssiger concentrirter Salzsäure auf 180—200°. Nadeln vom Schmp. 151°. Die salpetersaure Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag ($C_9H_{13}AgO_2N_2 + H_2O$), der in heissem, verdünntem Alkohol löslich ist und sich daraus krystallinisch abscheidet (18).

Methoxyoxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{13}ON_2(OCH_3)$. Methoxykyanäthin (s. oben) wird in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt. In Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien leicht lösliche Prismen. — $C_9H_{13}(OCH_3)ON_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. — $C_9H_{12}Ag(OCH_3)ON_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (18).

Aethoxyoxydiäthylmethylpyrimidin, $C_9H_{13}ON_2(OC_2H_5)$. Wie die vorhergehende Verbindung aus Aethoxykyanäthin (s. oben) dargestellt. Schmelzpunkt 51°. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen und giebt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Beim Versetzen mit salpetersaurem Silber fällt eine Silberverbindung von der Formel $C_9H_{12}Ag(OC_2H_5)ON_2$ (18).

Oxytriäthylpyrimidin, $C_2H_5C\langle{N-CC_2H_5 \atop N-COH}\rangle CC_2H_5$, entsteht aus Amidotriäthylpyrimidin (s. oben) beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Schmp. 144°. Bildet Salze mit Säuren und Basen. — Silbersalz, $C_{10}H_{15}AgN_2O$ (22).

Oxydipropyläthylpyrimidin, $C_3H_7C\langle{N-CC_3H_7 \atop N-COH}\rangle CC_2H_5$. Man erhitzt das Amidodipropyläthylpyrimidin (Kyanpropin) (s. oben), mit Salzsäure auf 180°. Nadeln vom Schmp. 97·5°; löslich in 1497 Thln. Wasser von 23°. — Silbersalz, $C_{12}H_{19}AgN_2O$ (21).

Oxydiisobutylisopropylpyrimidin, $C_4H_9C\langle{N-CC_4H_9 \atop N-COH}\rangle CC_3H_7$. Das Amidodiisobutylisopropylpyrimidin (Kyanisobutin) (s. oben) wird mit Salzsäure erhitzt oder mit salpetriger Säure behandelt. Schmp. 88—89° (23).

Oxydiisoamylisobutylpyrimidin, $C_5H_{11}C\langle{N-CC_5H_{11} \atop N-COH}\rangle CC_4H_9$. Man behandelt das Amidodiisoamylisobutylpyrimidin (Kyanisoamylin) (s. oben) mit salpetriger Säure. — $(C_{18}H_{32}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ (23).

Oxyphenylpyrimidin, $C_{10}H_8N_2O = C_6H_5C\langle{N-CH \atop N-COH}\rangle CH$, bildet sich

beim Erhitzen der Oxyphenylpyrimidincarbonsäure (s. unten) durch Kohlensäureabspaltung. Krystallisirt aus Wasser in kleinen prismatischen Krystallen, welche sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren löslich sind. Schmp. 199° (34).

Oxymethylphenylpyrimidin, $CH_3C\begin{matrix} \diagup N - CC_6H_5 \\ \\ \diagdown N - COH \end{matrix}\!\!>\!CH$. Aus Acetamidin und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, ist in Alkohol ziemlich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte löslich, leicht löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. Schmp. 238° (31).

Oxyphenylmethylpyrimidin, $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N - CCH_3 \\ \\ \diagdown N - COH \end{matrix}\!\!>\!CH$ (36, 26, 25), wird durch Einwirkung von Benzamidin, $C_6H_5C\begin{matrix} = NH \\ - NH_2 \end{matrix}$, auf Acetessigester dargestellt. Entsteht auch, wenn Acetylmalonsäureester, $CH_3COCH(COOC_2H_5)_2$, salzsaures Benzamidin und Natronhydrat (in 10 proc. Lösung) in äquimolekularen Mengen auf einander wirken (34, 37), sowie beim Erwärmen von Benzimidoäther, $C_6H_5C\begin{matrix} = NH \\ - OC_2H_5 \end{matrix}$, mit Acetessigester, $CH_3COCH \cdot COOC_2H_5$ (32). Schmp. 216°. Schwer in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich. Löst sich in Alkalien und auch in Säuren, besitzt aber keine stark basischen Eigenschaften; beim Verdunsten der Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure bleibt der Körper in unverbundenem Zustand zurück. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht Chlorphenylmethylpyrimidin (s. oben). Wird durch Chromsäure kaum angegriffen, ebensowenig von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung; dagegen wird es in saurer Lösung von Kaliumpermanganat leicht oxydirt, wobei Benzamid entsteht. Gegen Reductionsmittel sehr beständig. — $(C_{11}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. — $(C_{11}H_{10}N_2O) \cdot H_2Cr_2O_7 + 5H_2O$. — $C_{11}H_{10}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Acetylderivat, $C_{11}H_9N_2O \cdot C_2H_3O$. Schmp. 40—41° (26).

Aethyloxyphenylmethylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{matrix} \diagup N - CCH_3 \\ \\ \diagdown N - COC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH$, bildet sich beim Erhitzen von Chlorphenylmethylpyrimidin (s. oben) mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (25), sowie in Form des Bromhydrats, wenn man das Oxypyrimidin mit Bromäthyl erhitzt (32). Farblose, dicke Prismen. Schmp. 30 bis 31°. Siedep. 300—301°. Die Lösung in Salzsäure trübt sich beim Verdünnen mit Wasser. Das trockne Chlorhydrat (25) sowohl wie das trockne Bromhydrat (32) zersetzen sich bei 150° unter Bildung von Oxyphenylmethylpyrimidin und Chlor- resp. Bromäthyl.

Chlorhydrat, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 \cdot HCl + 2H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln. Im wasserhaltigen Zustand erweicht das Salz bei 80° und schmilzt bei 86°, wasserfrei schmilzt es bei 148—149° (25).

Bromhydrat, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 \cdot HBr + 2H_2O$ (32).

Jodhydrat, $C_{11}H_9N_2OC_2H_5 \cdot Hx(+\frac{1}{2}H_2O?)$. Schmp. 143·5° (25).

Platinsalz, $(C_{11}H_9N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Sternförmig gruppirte Prismen. Schmilzt bei 197° unter Zersetzung. In kaltem Wasser kaum löslich. Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Säuren, schneller beim Kochen mit diesen unter Bildung von Platinsalmiak (25).

Oxyphenylmethylpyrimidintetrabromid, $C_{11}H_{10}N_2O \cdot Br_4$. Schmilzt bei 245° unter lebhafter Zersetzung (25).

Bromoxyphenylmethylpyrimidin, $C_{11}H_9N_2OBr$. Schmp. 260° (25, 33).

Diamidooxyphenylmethylpyrimidin, $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2$.

Trägt man Phenylmethyloxypyrimidin in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, so entsteht ein Körper, der wahrscheinlich als Nitronitrosooxyphenylmethylpyrimidin, $C_{11}H_8N_2O\cdot NO_2\cdot NO$, zu betrachten ist. Bei der Reduction dieses Körpers mit 50 proc. Jodwasserstoffsäure entsteht ein in rhombischen Blättchen (aus Jodwasserstoffsäure) krystallisirendes Perjodid. Durch Behandeln mit schwefliger Säure erhält man aus demselben das Jodhydrat, aus welchem die Base mit Hilfe von Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.

Goldglänzende, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich bei 210° schwärzen und bei 232—240° unter Zersetzung schmelzen. In Natronlauge löslich (33).

Chlorhydrat. Krystallisirt aus Aether-Alkohol in gelben, bei 215—218° schmelzenden Nadeln. Sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich (33).

Jodhydrat, $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2\cdot 2HJ$. Kleine, gelbe Prismen (33).

Platindoppelsalz, $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$. Krystallisirt aus Wasser in gelben, unschmelzbaren Nadeln (33).

Oxy-o-Aethoxyphenylmethylpyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}\diagup N-CCH_3\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CH$.

Aus o-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}= NH\\ \diagdown NH_2\end{array}$, und Acetessigester, $CH_3CO\,CH_2COOC_2H_5$, oder Acetylmalonsäureester, $CH_3COCH(COOC_2H_5)_2$. — Schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche, kurze Säuren. Schmp. 146° (38).

Oxy-p-Aethoxyphenylmethylpyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}\diagup N-CCH_3\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CH$.

Aus p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}= NH\\ \diagdown NH_2\end{array}$, und Acetessigester, $CH_3CO\,CH_2COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Alkohol in Prismen; in Wasser schwer, in Aether kaum löslich. Schmp. 204° (38).

Oxyäthylphenylpyrimidin, $C_2H_5C\begin{array}{l}\diagup N-CC_6H_5\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CH$. Aus Propionamidin, $C_2H_5C\begin{array}{l}= NH\\ \diagdown NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, dünnen, glänzenden Nadeln. Schmp. 238° Wenig in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich (31).

Oxymethylphenylmethylpyrimidin, $CH_3C\begin{array}{l}\diagup N-CC_6H_5\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CCH_3$. Aus Acetamidin, $CH_3C\begin{array}{l}= NH\\ \diagdown NH_2\end{array}$, und Methylbenzoylessigester, $C_6H_5COCH(CH_3)\,COOC_2H_5$. — Schmp. 175·5° (8).

Oxyphenyldimethylpyrimidin, $C_{12}H_{12}N_2O = C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup N-CCH_3\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CCH_3$

Aus Benzamidin, $C_6H_5C\begin{array}{l}= NH\\ \diagdown NH_2\end{array}$, und Methylacetessigester, $CH_3COC(CH_3)\,HCOOC_2H_5$. — Krystallisirt aus mässig verdünnter Essigsäure in langen Nadeln. Schmp. 203° (31).

Oxy-p-Aethoxyphenyldimethylpyrimidin,

$$C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}\diagup N-CCH_3\\ \diagdown N-COH\end{array}\!\!\!\!>CCH_3.$$

Aus p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$. Kleine Prismen, schwer löslich in Alkohol. Schmp. 216° (38).

Oxybenzylmethylpyrimidin, $C_{12}H_{12}N_2O = C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CH$. Aus Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Wasser in langen Prismen. Ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem löslich, leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 175° (31).

Oxy-p-Tolylmethylpyrimidin, $C_{12}H_{12}N_2O = CH_3C_6H_4C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CH$. Aus p-Tolenylamidin, $CH_3C_6H_4C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. — Centimeterlange, stark glänzende Nadeln. Schmp. 216°. Leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. — $(C_{12}H_{12}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (Schmp. 241°). — $C_{12}H_{12}N_2O\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Schmp. 196°). — $(C_{12}H_{12}N_2O)_2H_2Cr_2O_7 + 7H_2O$ (39, 32).

Oxy-oxybenzylmethylpyrimidin,

$$C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CH.$$

Aus Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Amylalkohol in langen Nadeln. Schmp. 216°. Kaum in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in Spiritus und heissem Amylalkohol löslich. — $C_{12}H_{12}N_2O_2HCl$, (Nadeln; erweicht bei 212° und schmilzt bei 217° unter Zersetzung). — $C_{12}H_{12}N_2O_2\cdot C_6H_2(NO_3)_3OH$ (Schmp. 175°). — $C_{12}H_{11}N_2O_2\cdot Ag$ (40).

Acetylderivat, $C_6H_5CH(OC_2H_3O)C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CH$. Schmp. 170°. — $C_{12}H_{10}N_2O(C_2H_3O)Ag$. — $C_{12}H_{11}N_2O(C_2H_3O)\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. — $C_{12}H_{11}N_2O(C_2H_3O)\cdot HCl$ (40).

Benzoylderivat, $C_6H_5CH(OC_7H_5O)C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CH$. Schmp. 205—208°. $C_{12}H_{11}N_2O_2(C_7H_5O)\cdot HCl$ (schwärzt sich bei 238° und schmilzt bei 240°) (40).

Oxyäthylphenylmethylpyrimidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{array}{l}N-CC_6H_5\\N-COH\end{array}\right\rangle CCH_3$. Aus Propionamidin, $C_2H_5C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Methylbenzoylessigester, $C_6H_5COCH(CH_3)COOC_2H_5$. — Schmp. 180—181° (8).

Oxyphenylmethyläthylpyrimidin, $C_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}N-CCH_3\\N-COH\end{array}\right\rangle CC_2H_5$. Aus Benzamidin, $C_6H_5C\left\langle\begin{array}{l}NH\\NH_2\end{array}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Kurze, glänzende Prismen. Schmp. 167° (31).

Oxy-p-Aethoxyphenylmethyläthylpyrimidin,

$$C_6H_4(OC_2H_5)C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5.$$

Aus p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Nadeln. Schmp. 194° (38).

Oxyoxyisopropylphenylpyrimidin, $(CH_3)_2C(OH)C\left\langle\begin{matrix}N - CC_6H_5 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CH$. Aus Oxyisobutyramidin, $(CH_3)_2C(OH)C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Benzoylessigester dargestellt. — Kleine, glasglänzende Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers. Schmelzpunkt 198° (34).

Oxybenzyldimethylpyrimidin, $C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CCH_3$. Aus Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$. — Schmp. 181° (31).

Oxyoxybenzyldimethylpyrimidin, $C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CCH_3$. Aus Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_3$. — In Wasser, Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich. Schmp. 155°. — $C_{13}H_{13}N_2O_2 \cdot Ag$. — $C_{13}H_{14}N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$ (40).

Oxybenzylmethyläthylpyrimidin,

$$C_{14}H_{16}N_2O = C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5.$$

Aus Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Seideglänzende, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 193·5° (31).

Oxyoxybenzylmethyläthylpyrimidin, $C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5$. Aus Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5CH(OH)C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Nadeln vom Schmp. 148—152° (40).

Oxy-p-Tolylmethyläthylpyrimidin, $CH_3C_6H_4C\left\langle\begin{matrix}N - CCH_3 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CC_2H_5$. Aus p-Tolenylamidin, $CH_3C_6H_4C\left\langle\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.$, und Aethylacetessigester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$. — Haarförmige, bei 218° schmelzende Nadeln, nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich (32).

Oxydiphenylpyrimidin, $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}N - CC_6H_5 \\ N - COH\end{matrix}\right\rangle CH$. Aus

Benzamidin, $C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. Entsteht auch beim Erhitzen von Amidodiphenylpyrimidin (s. oben), mit concentrirter Salzsäure auf 180°, sowie beim Erhitzen von Oxydiphenylpyrimidincarbonsäure (s. unten) auf 250° durch Kohlensäureabspaltung. — Krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nädelchen vom Schmp. 284°. In Alkalien und Mineralsäuren leicht löslich (31, 12, 8).

Oxy-p-Aethoxyphenylphenylpyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}\nearrow N - CC_6H_5\\ \qquad\qquad > CH.\\ \searrow N - COH\end{array}$

Aus p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. — Schmp. 274° (38).

Oxydiphenylmethylpyrimidin, $C_{17}H_{14}N_2O = C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow N - CC_6H_5\\ \qquad\qquad > CCH_3.\\ \searrow N - COH\end{array}$

Entsteht beim Erhitzen von Amidodiphenylmethylpyrimidin (s. oben), mit starker Salzsäure auf 170° und beim Behandeln desselben Körpers mit salpetriger Säure (16), sowie beim Behandeln von Benzamidin, $C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, mit Methylbenzoylessigester, $C_6H_5COCH(CH_3)COOC_2H_5$ (8). — Schmp. 250°. Liefert beim Behandeln der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Jodmethyl ein Methylderivat $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$, (Schmp. 121—122°) (16) und wird durch übermangansaures Kalium in Oxydiphenylpyrimidincarbonsäure (s unten) übergeführt (12).

Oxybenzylphenylpyrimidin, $C_6H_5CH_2C\begin{array}{l}\nearrow N - CC_6H_5\\ \qquad\qquad > CH.\\ \searrow N - CCO\end{array}$ Aus Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 233° (31).

Oxyoxybenzylphenylpyrimidin, $C_6H_5CH(OH)C\begin{array}{l}\nearrow N - CC_6H_5\\ \qquad\qquad > CH.\\ \searrow N - COH\end{array}$ Aus Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5CH(OH)C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. — Dünne Nadeln, kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol und heissem Eisessig, in Alkalien und in Säuren löslich. Erweicht bei 212° und schmilzt bei 218° (40).

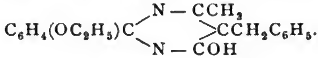
Oxy-p-Tolylphenylpyrimidin, $CH_3C_6H_4C\begin{array}{l}\nearrow N - CC_6H_5\\ \qquad\qquad > CH.\\ \searrow N - COH\end{array}$ Aus Tolenylamidin, $CH_3C_6H_4C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$. — Feine Nadeln, nicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Pyridin löslich. Schmilzt oberhalb 290° (32).

Oxyphenylmethylbenzylpyrimidin,

$$C_{18}H_{16}N_2O = C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow N - CCH_3\\ \qquad\qquad > CCH_2C_6H_5.\\ \searrow N - COH\end{array}$$

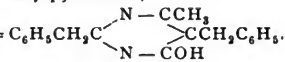
Aus Benzamidin, $C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{array}$, und Benzylacetessigester, $CH_3COCH(C_7H_7)COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 243° (31).

Oxyäthoxyphenylmethylbenzylpyrimidin,

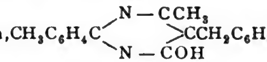


Aus p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}$, und Benzylacetessigester, $CH_3COCH(C_7H_7)COOC_2H_5$. — Nadeln. Schmp. 242° (38).

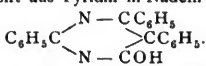
Oxybenzylmethylbenzylpyrimidin,

$C_{19}H_{18}N_2O$ = 

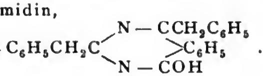
Aus Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}$, und Benzylacetessigester, $CH_3COCH(C_7H_7)COOC_2H_5$. — Feine Nadeln vom Schmp. 192° (31).

Oxy-p-Tolylmethylbenzylpyrimidin, 

Aus p-Tolenylamidin, $CH_3C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}$, und Benzylacetessigester, $CH_3COCH(C_7H_7)COOC_2H_5$. — Krystallisirt aus Pyridin in Nadeln vom Schmp. 240° (32).

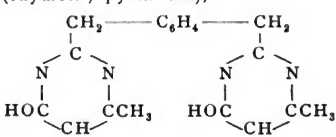
Oxytriphenylpyrimidin,  Aus Amidotriphenylpyrimidin (s. oben) durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° dargestellt. — Verfilzte Nadeln. Schmilzt über 340° (27).

Oxydibenzylphenylpyrimidin,

$C_{24}H_{20}N_2O$ = 

Man erhitzt Amidodibenzylphenylpyrimidin mit concentrirter Salzsäure auf 170—180° oder behandelt es mit salpetriger Säure. Glänzende Nadeln vom Schmp. 180°. Schwache Base. Löst sich in Alkalien und liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (27).

Xylylen-p-di(oxymethylpyrimidin),

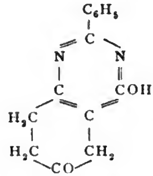


Aus Phenylen-p-diacetamidin, $C_6H_4\left(CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}\right)_2$, und Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. — Schmilzt über 250°. In Wasser, Aether, Benzol vollkommen unlöslich (41).

Benzamidin und Succinylobernsteinsäureester wirken unter Bildung zweier Körper auf einander ein. Das nach der Gleichung

$$\underset{\text{Succinylo-bernsteinsäureester}}{C_{12}H_{16}O_6} + \underset{\text{Benzamidin}}{C_7H_8N_2} = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_6O + CO_2$$

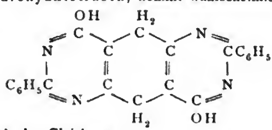
entstehende Tetrahydrophenyloxyketochinazolin,



krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 272° schmelzenden Nadeln. Die alkalische, im ersten Moment farblose Lösung nimmt an der Luft bald eine röthliche Farbe an, und man erhält allmählich eine im durchfallenden Licht gelbrothe, im reflectirten Licht stark grüne Fluorescenz zeigende Flüssigkeit. Leitet man Luft durch die Lösung, so wird sie nach und nach fast schwarz, und auf Zusatz von Essigsäure entsteht ein brauner, amorpher Niederschlag.

Dem zweiten bei der Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Benzamidin entstehenden Körper, dem

Dihydrodiphenyldioxyantetrazin, kommt wahrscheinlich die Formel



zu, und er bildet sich nach der Gleichung:

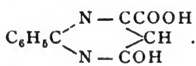
$$C_{12}H_{16}O_6 + 2C_7H_8N_2 = 2C_2H_6O + 2H_2O + C_{22}H_{16}N_4O_2$$

Succinylobernsteinsäureester, Benzamidin, Dihydrodiphenyldioxyantetrazin.

Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol u. s. w., unlöslich in Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Salzsäure und Salpetersäure; nur in einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure uud Salpetersäure löst er sich. Löslich in heisser, verdünnter Natronlauge (34).

Natriumsalz, $C_{22}H_{14}N_4O_2 \cdot Na_2 + 4H_2O$. Lange, sehr feine Nadeln (34).

Carbonsäuren.

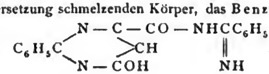
Phenyloxypyrimidincarbonsäure,  .

Lässt man salzsaures Benzamidin, $C_6H_5C{\lt}^{NH}_{NH_2} \cdot HCl$, Oxalessigester, $(C_2H_5)OCOCO\,CH_2COOC_2H_5$, und Natronlauge in äquimolekularen Mengen zusammenstehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Oel ab, das allmählich krystallinisch erstarrt. Wird die Krystallmasse nach mehreren Tagen mit Aceton behandelt, so nimmt dasselbe einen Körper auf, während ein anderer zurückbleibt.

Der in Aceton lösliche Körper ist Aethoxalylacetylbenzamidin,

$$C_6H_5C{\lt}^{NH}_{NHCOCH_2COCOOC_2H_5}.$$

Dasselbe krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Beim Behandeln mit Alkalien liefert es Phenyloxypyrimidincarbonsäure.

Der in Aceton unlösliche Antheil liefert nach der Reinigung durch Krystallisation aus Wasser einen bei 263° unter Zersetzung schmelzenden Körper, das Benzamidid der Phenyloxypyrimidincarbonsäure,  . Dieser Körper bildet sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{12}O_5 + 2C_7H_8N_2 = C_{18}H_{14}N_4O_2 + 2C_2H_6O + H_2O$$

Oxalessigester, Benzamidin.

Bleibt er mit überschüssiger Natronlauge längere Zeit stehen, so geht er gleichfalls in Phenyloxypyrimidincarbonsäure über.

Die Phenyloxypyrimidincarbonsäure bildet kleine, körnige Krystalle, die kaum in Wasser, leicht in heissem, schwerer in kaltem Weingeist löslich sind und bei 247° unter Zersetzung schmelzen. Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure Oxyphenylpyrimidin (s. o.). Besitzt stark saure, aber nicht mehr basische Eigenschaften. Bildet neutrale und basische Salze und giebt in neutraler Lösung mit den Lösungen fast aller Schwermetalle Niederschläge (31, 34).

Basisches Baryumsalz, $C_{11}H_6N_2O_3Ba$. Man versetzt die heisse, ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum. — Kleine, glänzende Blättchen. Beim Waschen mit verdünnter Essigsäure geht es in

das neutrale Baryumsalz, $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Ba$, über (31).

Zinksalz, $(C_{11}H_7N_2O_3)_2Zn$. Kurze, dicke, in verdünnter Essigsäure sehr wenig lösliche Prismen (31).

Phenyloxypyrimidincarbonamid, $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N-CCONH_2 \\ \\ \diagdown N-COH\end{matrix}\!\!>\!CH$, bildet sich allmählich, wenn eine Lösung von Aethoxyalylacetylbenzamidin (s. o.) in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. — Glänzende, wenig in Wasser lösliche Prismen. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung (31).

p-Aethoxyphenyloxypyrimidincarbonsäure,

$$C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{matrix}\diagup N-CCOOH \\ \\ \diagdown N-COH\end{matrix}\!\!>\!CH\ .$$

Durch Behandeln von p-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{matrix}=NH \\ -NH_2\end{matrix}$, mit Oxalessigester, $(C_2H_5)OCOCOCH_2COOC_2H_5$, entsteht das Amidinsalz oben genannter Säure, $\left(C_{13}H_{12}N_2O_4 + C_6H_4(OC_2H_5)C\begin{matrix}=NH \\ -NH_2\end{matrix}\right)$. Dasselbe erweicht bei 275° und schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Löst man dasselbe in schwach erwärmter Natronlauge und versetzt sodann mit Salzsäure, so fällt p-Aethoxyphenylpyrimidincarbonsäure.

Die Säure ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen Nadeln, welche bei 248° unter Zersetung schmelzen (38).

Benzyloxypyrimidincarbonsäure,

$$C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5CH_2C\begin{matrix}\diagup N-CCOOH \\ \\ \diagdown N-COH\end{matrix}\!\!>\!CH\ .$$

Durch Behandeln von salzsaurem Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\begin{matrix}=NH \\ -NH_2\cdot HCl\end{matrix}$, mit Natronlauge und Oxalessigester, $(C_2H_5)OCOCOCH_2COOC_2H_5$, dargestellt. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, welche sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkalien, leicht in starken Säuren lösen. Schmp. 230° (31).

Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N-CCH_3 \\ \\ \diagdown N-COH\end{matrix}\!\!>\!CCH_2COOH.$$

Lässt man Acetylbernsteinsäureester, $\begin{matrix}CH_3COCHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$, salzsaures Benzamidin,

$C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\cdot HCl$, zu gleichen Molekülen und eine zum Freimachen des Amidins gerade genügende Menge Natronhydrat oder besser Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Alkohol mehrere Tage zusammenstehen, so erhält man eine Krystalimasse, aus welcher sich zwei Körper isoliren lassen. Zieht man mit kaltem Aceton aus, so hinterbleibt eine bei 212° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O_2$ (wahrscheinlich Succinbenzimidid,

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad N - CC_6C_5 \\ CH_2-CO \diagup \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH \end{array}$$

), während Phenylmethyloxypyrimidinessigester in Lösung geht.

Phenylmethyloxypyrimidinessigester, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N-CCH_3 \\ \diagdown N-COH\end{smallmatrix}\!\!>\!CCH_2COOC_2H_5$, schmilzt bei 178°, ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol und in Aceton löslich. Durch zweitägiges Zusammenstehen mit überschüssiger, 10proc. Natronlauge wird er verseift. Die Säure wird durch Zusatz von Essigsäure in Freiheit gesetzt.

Der Ester der Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure entsteht auch neben Oxyphenylmethylacetonylpyrimidin (s. u.) bei der Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Benzamidin.

Die Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und ist in Wasser wenig, leicht in Alkalien und in concentrirter Salzsäure löslich. Sie schmilzt bei 259° unter Zersetzung (34).

Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäure,

$$C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N-CCH_3 \\ \diagdown N-COH\end{smallmatrix}\!\!>\!CCH_2CH_2COOH.$$

Der Aethylester dieser Säure scheidet sich bei mehrtägigem Zusammenstehen von salzsaurem Benzamidin, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\cdot HCl$, Acetylglutarsäureester, $\begin{array}{l} CH_3COCHCOOC_2H_5, \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2CH_2COOC_2H_5 \end{array}$, und Natronlauge in äquimolekularen Mengen krystallinisch aus. Er bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aceton bei 245° schmelzende Nadeln. Durch mehrtägiges Zusammenstehen mit 10proc. Natronlauge wird er verseift. Man fällt die Säure durch Essigsäure.

Die Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäure ist in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich. Sie bildet, durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt, ein bei 215° ohne Zersetzung schmelzendes, weisses Pulver (34).

Diphenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N-CC_6H_5 \\ \diagdown N-COH\end{smallmatrix}\!\!>\!CCOOH$, entsteht bei der Oxydation von Oxydiphenylmethylpyrimidin (s. o.) mit übermangansaurem Kalium. Sie krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Prismen, welche unter Zersetzung bei 236° schmelzen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie unter Bildung von Kohlensäure und Oxydiphenylpyrimidin (s. o.) zersetzt (12).

Ketone.

Von Ketonen der Pyrimidinreihe ist zur Zeit nur eins bekannt.

Oxyphenylmethylacetonylpyrimidin, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N-CCH_3 \\ \diagdown N-COH\end{smallmatrix}\!\!>\!CCH_2COCH_3$.

Bei achttägigem Zusammenstehen von 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester, $\begin{matrix} CH_3COCHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_3COCHCOOC_2H_5 \end{matrix}$, 2 Mol. salzsaurem Benzamidin, $C_6H_5C\begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$, und 2 Mol. Natronhydrat in 10proc. Lösung scheidet sich eine Krystallmasse ab, welcher man durch kochendes Aceton Phenylmethyloxypyrimidinessigsäureester entziehen kann, während obiges Keton zurückbleibt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen Nadeln und schmilzt bei 225° (34).

RÜGHEIMER.

Druckfehlerverzeichniss.

Band VIII, Seite 433, Zeile 4 und 8 v. u. lies statt »Anode« »Kathode«.

" " " 451, " 11 v. o. lies statt »Ammoniakgruppe« »Ammoniumgruppe«.

Band IX, Seite 136, Zeile 2 v. u. lies statt »Phenyloxanthranol« »Phenylanthranol«.

" " " 184, " 8 v. o. lies statt »Phalnitromesidil« »Phtalnitromesidil«.

" " " 256, " 9 v. o. lies statt »Di-o-Oxyhydrobenzoïndiisoanydrid« »Di-o-Oxyhydrobenzoïndiisoanhydrid«.

" " " 301, " 21 v. o. lies statt »Platinmonodiamminhydroxyd« »Platomonodiamminhydroxyd«.

" " " 357, " 5 v. u. lies statt »(3:4)-Hexachlor-1-oxy-Rpendencyanid« »(3:4)-Hexachlor-1-oxy-R-pentencyanid«.

" " " 476, " 15, 22, 25 v. o. lies statt »η-Methyl-γ-oxypyridin« »ν-Methyl-γ-oxypyridin«.

" " " 476, " 7 v. u. lies statt »η-Aethyl-γ-oxypyridin« »ν-Aethyl-γ-oxypyridin«.

" " " 466, " 3 v. u. lies statt »η-Phenyl-γ-oxypyridin« »ν-Phenyl-γ-oxypyridin«.

" " " 499, " 8 v. o. lies statt »6 Grm. Jodmethyl« »6 Grm. Jodäthyl«.

" " " 544, " 7 v. u. lies statt »α-Napthylpiperidin« »α-Naphtylpiperidin«.

" " " 631 " 23 v. o. lies statt »αγ-Pyridincarbonsäure« »αγ-Pyridindicarbonsäure«.

" " " 670 " 17 v. u. lies statt »α'α-Dimethyl-γ-fufuryldihydrodinicotinsäureäthylester« »α'α-Dimethyl-γ-furfuryldihydrodinicotinsäureäthylester.

Register für Band IX.

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).